

BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR
TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX

SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUÉES

Sous-épreuve spécifique à chaque option

Option B : Traitements de surface

- U4.3B -

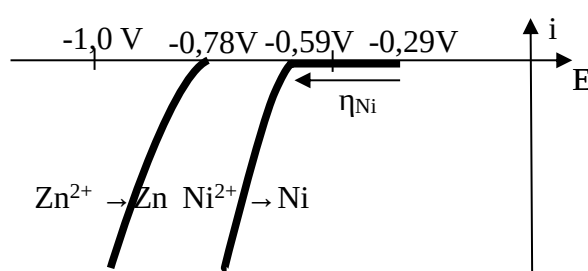
SESSION 2021

Durée: 2 heures

Coefficient : 2

CORRIGÉ

Exercice 1 : montage du bain			9,5
1.1.a	Dans Zn: NO(Zn) = 0 Dans Zn ²⁺ : NO(Zn) = II Dans Zn(OH) ₂ : NO(Zn) = II Dans ZnO ₂ ²⁻ : NO(Zn) = II Justification	0,25 0,25 0,25 0,25 0,25	1,25
1.1.b	Pour le couple H ₂ O/H ₂ : 2 H ⁺ + 2 e ⁻ = H ₂ Avec la loi de Nernst: $E = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \cdot \log \left(\frac{[H_3O^+]^2}{p(H_2)} \right) = -0,06 \cdot pH$ Pour le couple O ₂ /H ₂ O: $\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^- = H_2O$ Avec la loi de Nernst $E = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \cdot \log ([H_3O^+]^2 \cdot \sqrt{p(O_2)}) = 1,23 - 0,06 \cdot pH$ Les droites frontières correctement tracées Les 3 espèces H ₂ / H ₂ O / O ₂ correctement placées	0,25 0,25 0,25 0,25 0,5 0,5	2
1.1.c	Les domaines de stabilité thermodynamique du zinc solide et de l'eau sont disjoints quel que soit le pH donc le zinc est instable en solution aqueuse.	0,25	0,25
1.1.d	En calculant le pH dans la cuve de dissolution extérieure, on obtient un pH supérieur à 14 (environ 14,4), donc l'espèce formée est bien ZnO ₂ ²⁻ .	0,5	0,5
1.1.e	Zn + 4 OH ⁻ = ZnO ₂ ²⁻ + 2 e ⁻ + 2 H ₂ O 2H ₂ O + 2 e ⁻ = H ₂ + 2 OH ⁻ Zn + 2 OH ⁻ → H ₂ + ZnO ₂ ²⁻ L'équation de réaction doit faire apparaître les ions HO ⁻ . On acceptera que les demi-équations électroniques soient notées en milieu acide.	0,25 0,25 0,5	1
1.1.f	Oxydation du métal zinc par l'eau (en milieu basique).	0,25	0,25
1.2.a	Ni ²⁺ + 2 OH ⁻ → Ni(OH) ₂ Ni(OH) ₂ précipite si [Ni ²⁺]·[OH ⁻] ² > K _s [Ni ²⁺] = 1,6/58,7 = 0,027 mol/L [OH ⁻] = 125/40 = 3,13 mol/L [Ni ²⁺]·[OH ⁻] ² > K _s donc Ni(OH) ₂ devrait précipiter avec les valeurs des concentrations présentes dans le bain.	0,25 0,25 0,25 0,25 0,25	1,25
1.2.b	La précipitation n'a pas lieu car il y a présence d'un complexant (enviralloy Ni 12-15 part A). Il complexe les ions nickel qui ne peuvent plus précipiter.	0,25 0,25	0,5
1.2.c	Formule développée de l'éthanamine: CH ₃ -CH ₂ -NH ₂ Si formule semi-développée, on enlève 0,25 Ne pas pénaliser en cas d'absence du doublet non-liant sur l'atome d'azote (formule développée et non formule de Lewis demandée) Une formule dans le plan est donc suffisante. groupement amine entouré	0,5 0,25	0,75
1.2.d	Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ + 2e ⁻ = Ni + 6 NH ₃ Δ _r G° = - 2 F · E° Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni Δ _r G° = - 2 F E° _{Ni2+/Ni} Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ ⇌ Ni ²⁺ + 6 NH ₃ Δ _r G° = - RT ln K _D - 2 F E° = -RT ln K _D - 2 F E° _{Ni2+/Ni} E° = E° _{Ni2+/Ni} - 0,03 × pK _D E° = - 0,51 V Méthode avec l'unicité des potentiels acceptée également	0,5 équations 0,5 Δ _r G° 0,5 Valeur	1,5
1.2.e	La complexation diminue la valeur du potentiel standard du couple du nickel donc il rend le Ni (II) moins oxydant.	0,25	0,25

Exercice 2 – étude cinétique de l'électrodéposition			6
2.1.a	Pour le couple $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})$: $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Ni}(\text{s})$ d'après la loi de Nernst : $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \cdot \log \left(\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{a(\text{Ni})} \right) = -0,29 \text{ V}$ Pour le couple $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$: $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})$ d'après la loi de Nernst : $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \cdot \log \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{a(\text{Zn})} \right) = -0,78 \text{ V}$	0,25 0,25 0,25 0,25	1
2.1.b		0,25 0,25 0,25 0,5	1,25
2.1.c	Les courbes de réduction du zinc et du nickel ne se situent pas dans la même gamme de potentiel. Il n'est pas possible d'avoir des intensités de réduction du même ordre de grandeur pour le zinc et le nickel	0,25	0,25
2.2.a	Les courbes de réduction du zinc et du nickel se situent dans la même zone de potentiels	0,25	0,25
2.2.b	$m_{\text{Zn}} = M_{\text{Zn}} \cdot n_{\text{Zn}}$ $n_{\text{Zn}} = n_{\text{é}} / 2$ car $\text{ZnO}_2^{2-} + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Zn} + 4 \text{OH}^-$ $n_{\text{é}} = I_{\text{Zn}} \cdot \Delta t / F$ $m_{\text{Zn}} = M_{\text{Zn}} \cdot I_{\text{Zn}} \cdot \Delta t / 2F$ $m_{\text{Zn}} = M_{\text{Zn}} \cdot j_{\text{w}} \cdot S \cdot \Delta t / 2F$	0,25 0,25 0,25 0,25 0,25	1,25
2.2.c	Analyse dimensionnelle ou équation aux unités acceptées	0,5	0,5
2.2.d	Lecture graphique (doc 4) $j_{\text{w}} = -13 \text{ mA/cm}^2$ à $E_{\text{w}} = -1,4 \text{ V}$ soit $j_{\text{w}} = -1,3 \text{ A/dm}^2$ $m_{\text{Zn}} = 254 \text{ mg}$	0,25 0,5	0,75
2.2.e	$m_{\text{Ni}} / m_{\text{totale}} = 38 / (38 + 254) = 13 \%$ Au potentiel de travail E_{w} , on obtient bien un alliage entre 12 et 15 % de Nickel	0,5 0,25	0,75

Exercice 3 – étude de la corrosion			4,5
3.1	Corrosion galvanique	0,5	0,5
3.2	$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$ donc le zinc est sacrificiel par rapport au nickel donc c'est le zinc qui se corrode	0,5	0,5
3.3	<p>Schéma pôle + : substrat acier (cathode) pôle - : revêtement Zn-Ni (anode) sens déplacement des électrons du pôle – au pôle + ou du courant</p> <p>Le revêtement est moins noble que le substrat d'après le document donc le revêtement de Zn-Ni est l'anode (siège de l'oxydation) et le substrat est la cathode.</p> <p>Cathode substrat acier : $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$ Anode revêtement : $\text{Zn}(\text{s}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ Justifications bornes + et -</p>	0,5 0,5 Sur schéma 0,5 Justif. 0,5 0,25 0,25	2,5
3.4.	Avec l'oxydation du revêtement, la teneur en Zn métallique diminue (donc celle en nickel augmente) donc, d'après le document 5, le potentiel d'abandon de la pièce augmente (retourne vers un potentiel moins anodique) ce qui défavorise progressivement l'oxydation du revêtement par rapport au substrat.	1	1