

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR
TRAITEMENTS DES MATERIAUX

SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUEES

Sous-épreuve spécifique à chaque option

Option B : Traitements de surface

- U4.3B -

SESSION 2016

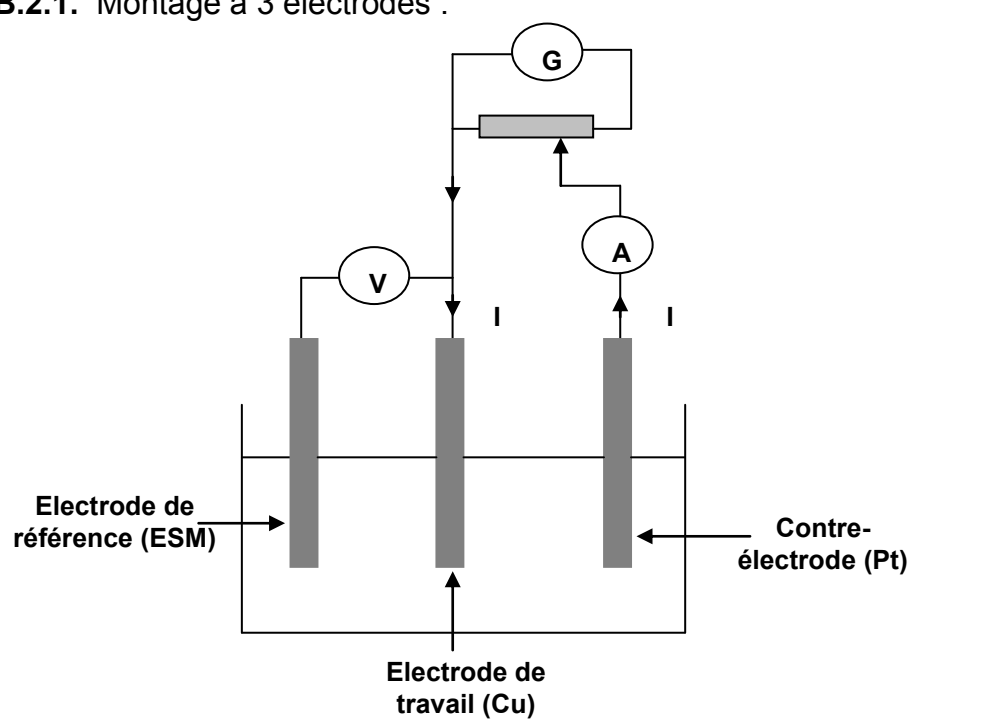
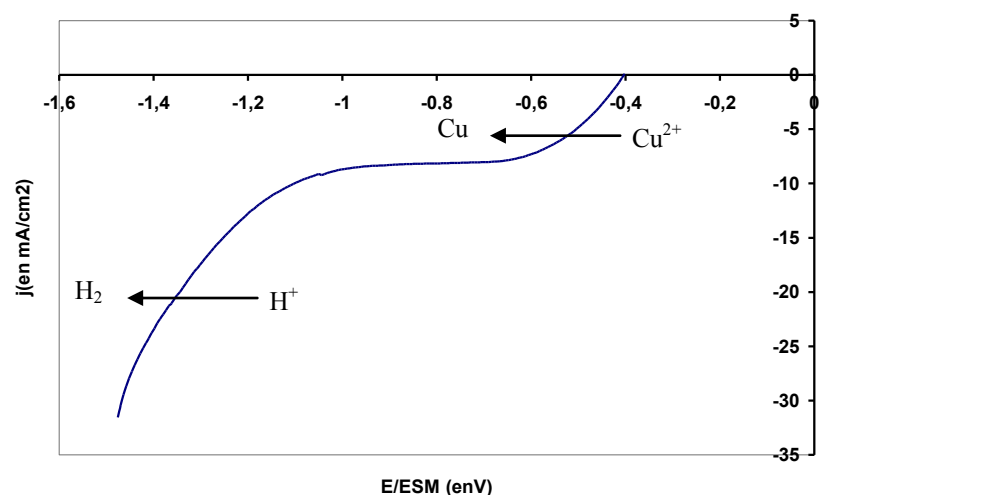
DUREE : 2 HEURES

COEFFICIENT : 2

CORRIGE

Partie A - Gamme de préparation - 3,5 points		
A.1. Dégraissage		2
A.1.1. Les bains de dégraissage peuvent être montés à la soude ou à la potasse.	0,5	
A.1.2. Réaction chimique de dégraissage. triester + 3 (Na ⁺ + HO ⁻) → glycérol + 3 (Na ⁺ + R-COO ⁻) Avec triester du glycérol. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O-CO-R} \\ \\ \text{CH-O-CO-R} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-CO-R} \end{array}$ Et glycérol : $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$	1	
A.1.3. L'ajout de tensio-actifs permet de maximiser l'effet du dégraissage par ultrasons.	0,5	
A.2 Démétallisation		1,5
A.2.1. En milieu acide l'eau et le cuivre ont des domaines communs donc il n'y aura pas d'action de l'acide chlorhydrique. Le cuivre et les ions NO ₃ ⁻ ayant des domaines disjoints, l'acide nitrique permettra d'enlever la couche de cuivre sur le substrat.	1	
A.2.2. L'acide nitrique étant corrosif et le dioxyde d'azote étant un gaz toxique, la manipulation se fera sous hotte, le technicien étant équipé des EPI usuels.	0,5	

Partie B : Etude du bain - 12 points												
B.1. Etude thermodynamique												
B.1.1. $CuSO_4, 5H_2O(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 5H_2O$ Donc $[Cu^{2+}] = C_{CuSO_4, 5H_2O} = \frac{75}{249,7} = 0,30 \text{ mol/L}$ Cette valeur est cohérente avec la convention de tracé	0,5 0,25 0,25	6										
B.1.2. Domaines correctement placés (0,75) + définitions (0,75) Immunité (Cu(s)) : La réaction de corrosion est thermodynamiquement impossible. Passivation (Cu ₂ O(s) et Cu(OH) ₂ (s)) : Le métal est oxydé en un oxyde solide protecteur. Corrosion (Cu ²⁺ (aq)) : le métal passe à un degré d'oxydation supérieur et des composés solubles sont formés.	0,75 0,75											
B.1.3. Degrés d'oxydation. <table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th>espèce</th> <th>n.o.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Cu(s)</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>Cu₂O(s)</td> <td>+I</td> </tr> <tr> <td>Cu²⁺(aq)</td> <td>+II</td> </tr> <tr> <td>Cu(OH)₂(s)</td> <td>+II</td> </tr> </tbody> </table> 0,25 si aucune justification	espèce		n.o.	Cu(s)	0	Cu ₂ O(s)	+I	Cu ²⁺ (aq)	+II	Cu(OH) ₂ (s)	+II	1 (4 X 0,25)
espèce	n.o.											
Cu(s)	0											
Cu ₂ O(s)	+I											
Cu ²⁺ (aq)	+II											
Cu(OH) ₂ (s)	+II											
B.1.4. Pour le couple $Cu_2O(s)/Cu(s)$: $Cu_2O(s) + 2e^- + 2H^+(aq) \rightarrow 2Cu(s) + H_2O$ $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log([H^+]^2) = E^\circ + 0,06 \log([H^+]) = 0,46 - 0,06 pH$	1											
B.1.5. Calcul du pH de début de précipitation : $[H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]} = \frac{K_e}{\sqrt{\frac{K_s}{[Cu^{2+}]}}}$ A.N. $[H_3O^+] = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et pH = 5,0 0 si uniquement lecture graphique Donc Cu(OH) ₂ ne précipite pas dans le bain à pH = 0. $Q_r = [Cu^{2+}] \cdot [HO^-]^2 = 0,30 \cdot (10^{-14})^2 = 3,0 \cdot 10^{-29} < 1,0 \cdot 10^{-18,6}$ accepté comme justification pour conclure.	1 0,25 0,25											

B.2. Etude cinétique		
<p>B.2.1. Montage à 3 électrodes :</p> 	1	
<p>B.2.2. Réductions possibles : les demi-équations électroniques sont attendues</p> $SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2HO^-$ $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,5 sulfate 0,5 les 2 autres	6
<p>B.2.3. Expérimentalement on observe seulement le dépôt de cuivre et la réduction de l'eau. Réactions bien placées.</p> 	0,25 0,25	
<p>B.2.4. Si les ions sulfate avaient été électroactifs, vu leur concentration, on aurait observé une augmentation de la ddc cathodique au lieu d'un palier</p>	0,25	
<p>B.2.5. Le palier observé correspond à une limitation par la diffusion. Augmenter le potentiel ne permet donc pas de déposer plus vite parce que les espèces électroactives ne sont pas réapprovisionnées au voisinage de l'électrode.</p>	0,5	

Partie C - Perspective de développement : métallisation de plastiques - 4,5 points		
C.1. Les trois grandes classes de polymères sont les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.	0,75	4,5
C.2. C'est le palladium libéré du colloïde qui servira à la catalyse.	0,5	
C.3. Calculons d'abord la concentration en Ni^{2+} : $[Ni^{2+}] = \frac{6,0}{58,7} = 0,10 \text{ mol/L}$ Calculons ensuite la concentration en ions hypophosphite $H_2PO_2^-$: $[H_2PO_2^-] = \frac{30}{106} = 0,28 \text{ mol/L}$ D'où $\frac{[Ni^{2+}]}{[H_2PO_2^-]} = 0,35$.	1	
Le bain est bien monté à l'optimum.	0,25	
C.4. $Ni^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Ni$ $H_2PO_2^- + H_2O \Leftrightarrow H_2PO_3^- + 2H^+ + 2e^-$ $Ni^{2+} + H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow H_2PO_3^- + 2H^+ + Ni$	1	
C.5. Selon l'équation de réaction, il faut 3 moles d'ions hypophosphite pour 1 mole de Ni consommée. On doit avoir : $\frac{[Ni^{2+}]}{[H_2PO_2^-]} = \frac{1}{3} = 0,33$. La composition du bain à l'optimum est bien en accord avec ce rapport.	1	