**BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR**

**TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX**

# SCIENCES Physiques APPLIQUÉES

# Sous-épreuve spécifique à chaque option

# Option B : Traitements de surface

# - U4.3B -

SESSION 2022

Durée: 2 heures

Coefficient : 2

**Matériel autorisé :**

- L’usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé.

- L’usage de la calculatrice sans mémoire, « type collège », est autorisé.

**Documents à rendre avec la copie :**

- Annexe 1………………………………………………………………………page 6/7

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu’il est complet.

Le sujet comporte 7 pages, numérotées de 1/7 à 7/7.

### Toutes les données sont regroupées au début de l’énoncé en page 2.

**Les annexes sont situées en pages 6 et 7.**

### Les deux exercices sont indÉpendants.

**Données nécessaires à l’ensemble du sujet :**

* les réactions sont étudiées à 25 °C ;
* constante de Faraday : *F* = 96 500 C·mol-1;
* on prendra : où *R* est la constante des gaz parfaits, *T* la température en kelvin ;
* la pression des gaz qui se forment sera prise égale à 1 bar ;
* les solides qui se forment sont seuls dans leur phase ;
* pour les espèces en solution en considérera égales l’activité et la concentration;
* produit ionique de l’eau à 25°C : *K*e = 10 -14;
* produit de solubilité à 25°C de Cu(OH)2 (s): p*K*s = 18,6 ;
* potentiels standard (en V) à 25°C, mesurés par rapport à l’électrode standard à hydrogène (E.S.H.) :

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Cu2+(aq) / Cu(s) | Cu+(aq) / Cu(s) | Fe2+(aq) / Fe (s) |
| 0,34 | 0,52 | – 0,44 |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Sn4+(aq) / Sn2+(aq) | Pd2+(aq) / Pd(s) | [Cu(CN)3]2-(aq) / Cu(s) |
| 0,15 | 0,92 | -1,16 |

* constante de dissociation à 25°C du complexe [Cu(P2O7)2]6– (aq) : p*K*D = 15,7 ;
* masses molaires atomiques :

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Élément | H | N | O | S | Cr | Cu |
| *M* (g·mol-1) | 1,0 | 14,0 | 16,0 | 32,1 | 52,0 | 63,5 |

*De nombreuses entreprises de traitements de surface utilisent des bains électrolytiques contenant des ions cyanure.*

*Un arrêté du ministère de la transition écologique en date du 09/04/19 interdit tout rejet de ces ions cyanure pour les nouvelles installations. L’industrie du traitement de surface recherche donc des procédés aussi efficaces mais non cyanurés.*

*Dans ce sujet, on traitera de méthodes de cuivrage sur substrat acier, en respect avec les nouvelles normes en vigueur ou sur le point de le devenir.*

Le cuivrage des pièces en acier est une étape usuelle dans les gammes de traitement de surfaces. L’objectif de l’exercice 1 est de comprendre la raison pour laquelle des bains contenant des ions cyanure ont été utilisés. Dans l’exercice 2, on présentera une solution alternative.

**Exercice 1 – Etude des bains de cuivrage cyanurés – 11,5 points**

#### Stabilité des ions cuivre (I) en solution.

#### 1.1.a. À l’aide des données thermodynamiques fournies, retrouver la valeur du potentiel standard du couple Cu2+(aq) / Cu+(aq) égale à 0,16 V.

#### 1.1.b. Expliquer pourquoi les ions Cu+(aq) ne sont pas stables en solution aqueuse.

#### 1.1.c. Établir l’équation de la réaction modélisant la transformation prenant place entre les ions Cu+(aq) et nommer ce type de réaction.

#### Exploitation du diagramme potentiel-pH en annexe 1 page 6 à rendre avec la copie.

#### 1.2.a. Déterminer le nombre d’oxydation du cuivre dans chaque espèce présente sur le diagramme potentiel-pH.

##### 1.2.b. En choisissant judicieusement une droite frontière délimitant les zones d’existence des espèces chimiques, montrer que la concentration molaire en espèce cuivre dissoute utilisée pour tracer le diagramme est proche de 1 mol⋅L- 1.

##### 1.2.c. Lire le pH de début de précipitation de l’hydroxyde de cuivre (II) Cu(OH)2(s), puis retrouver cette valeur par le calcul.

##### **Dépôt de cuivre sur un substrat acier.**

##### 1.3.a. Exprimer le potentiel de Nernst du couple (Fe2+(aq) /Fe(s)) et montrer qu’il est égal à – 0,62 V pour une concentration en ions Fe2+(aq) de 10-6 mol⋅L-1.

##### 1.3.b. Tracer la droite frontière du couple Fe2+(aq) / Fe (s) pour un pH compris entre 0 et 7 sur le même diagramme potentiel-pH que le cuivre, en **annexe 1 page 6 à rendre avec la copie**, et positionner les espèces Fe(s) et Fe2+(aq).

##### 1.3.c. Prévoir, en le justifiant, ce que l’on observerait si on plonge directement une pièce en acier (assimilé à du fer Fe(s)) dans un bain électrolytique contenant des ions Cu2+(aq)**.**

##### 1.3.d. Indiquer l’intérêt d’utiliser des bains contenant des ions complexes [Cu(CN)3]2-(aq) pour réaliser des dépôts de cuivre sur des aciers.

**Exercice 2 – Solution alternative à l’emploi des ions cyanure – 8,5 points**

L’industrie du traitement de surface a désormais la possibilité de remplacer les ions cyanure de formule CN–(aq), utilisés comme agent complexant du cuivre, par des ions pyrophosphate de formule P2O74 –(aq).

**2.1. Fiches de données de sécurité.**

* + 1. À l’aide des fiches de données de sécurité fournies **en annexes 2 et 3   
       page 7,** indiquer l’intérêt de remplacer les bains cyanurés par des bains pyrophosphatés.
    2. Indiquer les précautions à prendre lors de l’emploi des ions pyrophosphate.

**2.2. Etude du complexe [Cu(P2O7)2]6–(aq).**

* + 1. Déterminer le nombre d’oxydation de l’élément cuivre dans le complexe au pyrophosphate[Cu(P2O7)2]6–(aq) et montrer que ce n’est pas le même que dans le complexe cyanuré [Cu(CN)3]2-(aq).
    2. Écrire l’équation de la réaction modélisant la dissociation de l’ion complexe [Cu(P2O7)2]6–(aq) en ses ions simples, puis exprimer, à l’équilibre, la constante thermodynamique d’équilibre, notée *K*d.
    3. Déterminer, à l’aide des données fournies en début de sujet, le potentiel standard du couple [Cu(P2O7)2]6–(aq)/ Cu (s) à 25°C.
    4. Expliquer pourquoi il est nécessaire d’introduire les pièces, en acier assimilé à du fer, dans le bain contenant les ions pyrophosphate sous courant lors de ce traitement.

Une étude expérimentale du bain pyrophosphaté a donné les résultats expérimentaux suivants, sur une moyenne de 5 essais :

Les mesures ont été réalisées à l’aide d’une éprouvette de surface *S*= 16,9 cm2 :

* Durée de traitement pour tous les essais : 10 minutes.
* Densité de courant *j =*1,5 A🞄dm–2.
* Réaction électrochimique modélisant la transformation prenant place au sein de l’éprouvette : [Cu(P2O7)2]6 –(aq)+ 2e– 🡪 Cu(s) + 2 P2O74 –(aq)
* Masse moyenne de cuivre réellement déposé : 0,0486 g.
  + 1. Déterminer la valeur du rendement du dépôt. Une démonstration est attendue.

Le rendement est inférieur à 100% car une transformation chimique parasite se produit, conduisant à un dégagement de dihydrogène.

* + 1. Écrire l’équation de la réaction modélisant cette transformation parasite.
    2. En déduire l’allure des courbes intensité – potentiel, en réduction, des couples [Cu(P2O7)2]6 –(aq)/ Cu(s) et H+(aq) / H2 (g) sur acier.

**ANNEXE 2**

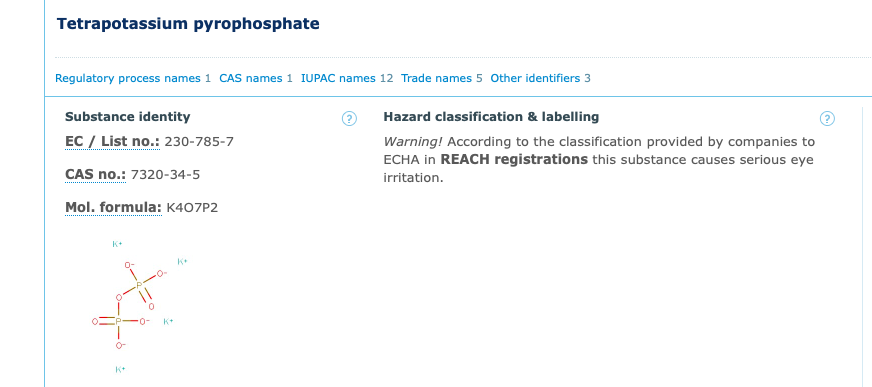
**FICHE TOXICOLOGIQUE REACH DU CYANURE DE POTASSIUM**



*https://echa.europa.eu/fr/*

**ANNEXE 3**

**FICHE TOXICOLOGIQUE REACH DU PYROPHOSPHATE DE POTASSIUM**



*https://echa.europa.eu/fr/*