

# **BREVET DE TECHNICIEN SUPÉRIEUR**

## **TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX**

### **SCIENCES PHYSIQUES APPLIQUÉES**

**Sous-épreuve spécifique à chaque option**

**Option B : Traitements de surface**

**- U4.3B -**

SESSION 2025

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 collègue », est autorisé.

**Documents à rendre avec la copie :**

- Annexe 1.....page 9/9
- Annexe 2.....page 9/9

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il est complet.  
Le sujet comporte 9 pages, numérotées de 1/9 à 9/9.

BTS TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX Sciences Physiques Appliquées		Session 2025
Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B	25TM43B	Page 1 sur 9

**Données :**

Toutes les études se font à 25 °C

Constante de Faraday :  $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

On prendra :  $\frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln X = 0,06 \cdot \log X$  où  $T$  est la température en Kelvin

Produit ionique de l'eau :  $pK_E = 14$

La pression des gaz sera prise égale à 1 bar

Les solides qui se forment sont seuls dans leur phase

Pour les espèces en solution, on considérera l'activité et la concentration égales

Masse volumique du nickel  $\rho = 8,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Potentiels redox standard par rapport à l'ESH :

Couple redox	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}(\text{s})$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$	$\text{NiO}_2(\text{s}) / \text{Ni}(\text{s})$
$E^\circ(\text{en V})$	- 0,25	0,34	1,23	0,00	0,72

Masses molaires atomiques :

Élément	Ni	O	S	H	Cl
Masse molaire atomique ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	58,7	16,0	32,1	1,0	35,5

Conductivités molaires équivalentes pour une dilution infinie, à 25 °C :

Ion	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{Cl}^-(\text{aq})$
Conductivité molaire équivalente $\lambda^\circ (\text{S} \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	0,992	1,600	0,763

Expression de l'enthalpie libre standard  $\Delta_R G^\circ$  à la température absolue  $T$  (en K) :

- Pour un équilibre chimique :  $\Delta_R G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln K^\circ$

où  $K^\circ$  est la constante d'équilibre et  $R$  est la constante des gaz parfaits

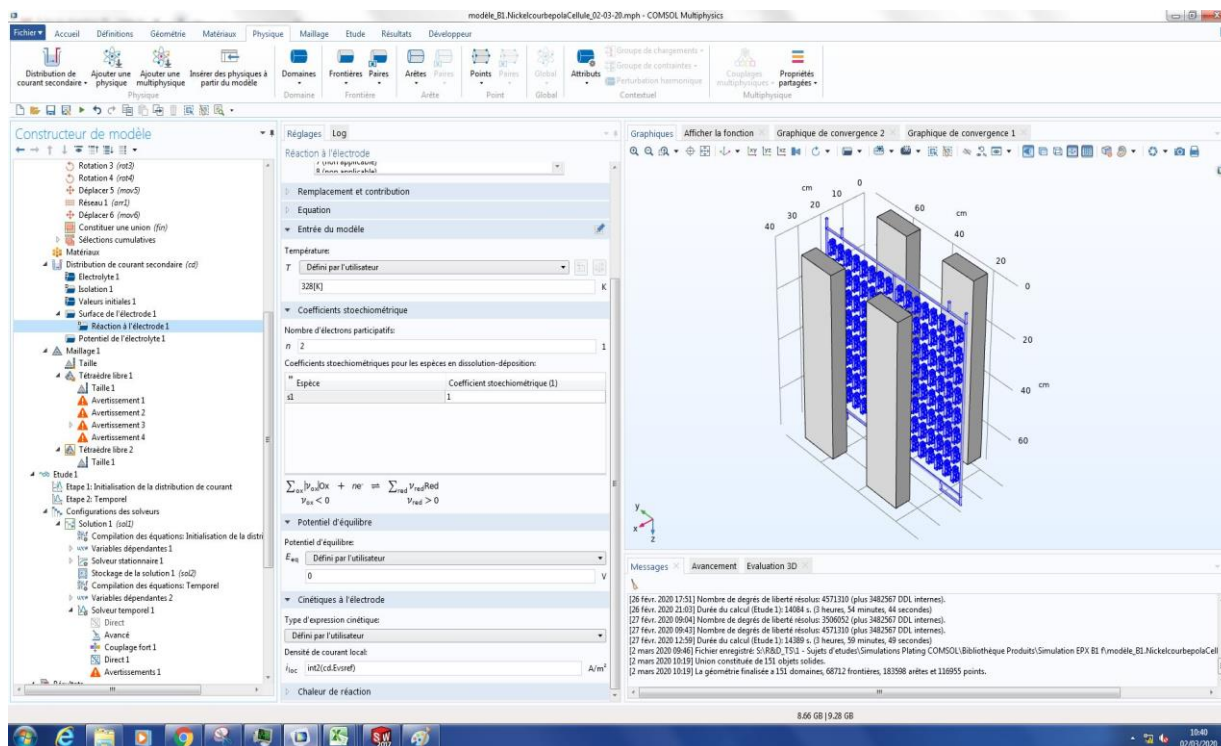
- Pour une demi-équation électronique de réduction :  $\Delta_R G^\circ = - n \cdot F \cdot E^\circ$
- Pour une demi-équation électronique d'oxydation :  $\Delta_R G^\circ = + n \cdot F \cdot E^\circ$

où  $E^\circ$  est le potentiel standard du couple oxydant/réducteur et  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-équation électronique associée au couple oxydant / réducteur.

## Contexte industriel

La société Radiall, basée à Voreppe en Isère, est spécialisée dans la conception, le développement et la fabrication de solutions d'interconnexion pour les secteurs notamment de l'aéronautique, de la défense et de l'espace.

Grâce à la modélisation des dépôts électrolytiques de nickel et de cuivre avec le logiciel Comsol Multiphysics®, le service *Research & Technology Special Processes* a amélioré la productivité de l'entreprise en augmentant le nombre de pièces par montage et optimisant le nombre d'anodes et leur disposition par rapport au montage.



Capture d'écran logiciel Comsol Multiphysics® image Radiall

La simulation numérique est également utilisée comme outil prédictif, ce qui permet de minimiser le nombre d'essais pratiques et ainsi de réaliser des gains de temps, d'énergie et de produits chimiques lors du développement de nouveaux produits.

Pour la société Radiall, la simulation des dépôts électrolytiques fait partie des nouveaux outils dont le développement et la mise en œuvre sont des objectifs prioritaires pour les années à venir.

Ce sujet s'intéresse au dépôt de nickel et à la simulation de ce dépôt par voie électrolytique.

## Exercice 1 – Étude du dépôt de nickel – 11 points

La société fabrique par exemple les connecteurs *Quick Multi Pin* qui se trouvent par milliers dans le fuselage des avions. Ces connecteurs, en matière plastique pour une question de poids, subissent un dépôt de nickelage chimique, suivi d'un cuivrage acide et du nickelage électrolytique.



Connecteur Quick Multi Pin size A  
image documentation Radiall

### Diagramme potentiel – pH du nickel

Le diagramme potentiel – pH du nickel, pour une concentration totale en nickel dissous de  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , est fourni **en annexe 1 page 9 à rendre avec la copie**. On considère les espèces chimiques suivantes :  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Ni}(\text{s})$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s})$ ,  $\text{NiO}_2(\text{s})$ .

1. Déterminer le nombre d'oxydation (degré d'oxydation) du nickel pour chacune des espèces suivantes :  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s})$  et  $\text{NiO}_2(\text{s})$ .
2. Placer, en le justifiant, le domaine de  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$  et celui de  $\text{NiO}_2(\text{s})$  sur le diagramme fourni **en annexe 1 page 9 à rendre avec la copie**.
3. Rappeler la signification des termes « immunité », « corrosion » et « passivation » puis placer les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation du nickel sur le diagramme potentiel – pH fourni **en annexe 1 page 9 à rendre avec la copie**.

### Exploitation du diagramme potentiel – pH du nickel

Le couche de nickel en surface se passive à l'air.

4. Établir les équations des droites frontières des deux couples de l'eau.
5. Tracer sur **l'annexe 1 page 9 à rendre avec la copie** ces droites frontières et indiquer les domaines d'existence et de prépondérance des différentes espèces chimiques de ces couples.
6. Justifier à l'aide du diagramme potentiel – pH que le nickel métal se passive en présence du dioxygène présent dans l'air en milieu neutre.

La couche de passivation contient l'oxyde  $\text{NiO}_2(\text{s})$ .

7. À partir des demi-équations électroniques des couples mis en jeu (équilibrées en milieu acide), montrer que l'équation modélisant la transformation chimique de passivation est :  $\text{Ni}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NiO}_2(\text{s})$ .
8. Calculer, par la méthode de votre choix, la valeur de la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction. Conclure.

## Corrosion par le dioxygène de l'air humide suite à une rayure

Lors du montage de ces connecteurs, des frottements peuvent endommager la couche de nickel externe et mettre la sous-couche de cuivre à nu.

On négligera la présence de la couche de passivation.

Un schéma de la couche endommagée est présenté ci-contre.

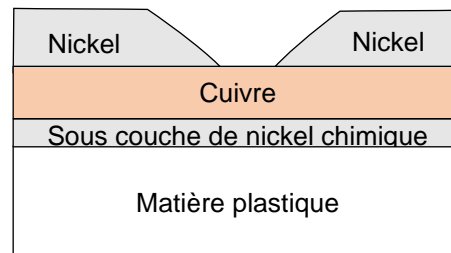


Schéma de la couche endommagée

Une corrosion peut apparaître en présence de la vapeur d'eau atmosphérique.

On considérera que le seul oxydant est le dioxygène dissout dans la vapeur d'eau.

9. Indiquer le type de corrosion dont il s'agit.
10. Indiquer en justifiant quel métal (nickel ou cuivre) constitue l'anode et quel métal constitue la cathode.
11. En déduire la demi-équation électronique se produisant à chaque électrode en milieu acide.
12. Nommer la nature de protection contre la corrosion réalisée dans ce cas.

## Exercice 2 – Étude de la simulation du nickelage électrolytique – 9 points

La simulation des dépôts électrolytiques demande d'avoir un certain nombre de données électrochimiques comme le potentiel d'équilibre, la conductivité du bain ou la courbe de polarisation du couple rédox mis en jeu.

Un extrait de la fiche technique bain de nickelage Spectra LBN-99 est donné ci-dessous :

### Solution Make Up for 1 Litre

Parameter	Range	Recommended
Nickel sulfate ( $\text{NiSO}_4$ , $6\text{H}_2\text{O}$ )	225 – 275 g	250 g
Nickel chloride ( $\text{NiCl}_2$ , $6\text{H}_2\text{O}$ )	55 – 65 g	60 g
Boric acid	40 – 50 g	45 g
Spectra LBN-99 Carrier	8 – 12 ml	10 ml
Spectra LBN-99 Brightener	0.4 – 0.8 ml	
Spectra Wetting Agent M or	3.0 – 5.0 ml	
Spectra Wetting Agent LX (air agited)	2.0 ml	

### Operational Data

Parameter	Range	Recommended
pH	3.9 – 4.9	4.3 – 4.6
Temperature	50 – 60 °C	55 °C
Cathode Current Density	Air agitation : 0.5 – 10 A/dm <sup>2</sup>	
Anode Current Density	below 3 A/dm <sup>2</sup>	

Spectra LBN-99

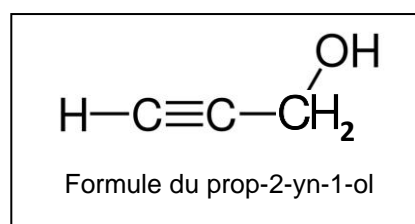
Technical Data Sheet

### Montage du bain de nickelage

L'entreprise utilise un bain monté dans les conditions recommandées par la fiche technique Spectra LBN-99.

1. Calculer les valeurs des concentrations en quantité de matière en ions nickel  $[\text{Ni}^{2+}]$  et ions chlorure  $[\text{Cl}^-]$ .

La fiche de données de sécurité de l'additif SPECTRA LBN-99 Brightener fait apparaître la présence de prop-2-yn-1-ol, composé ayant des propriétés corrosives, représenté ci-contre.



2. Justifier le nom de cette molécule.

### Potentiel d'équilibre du couple $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}(\text{s})$

Le bain de nickelage de l'entreprise a une concentration en quantité de matière en nickel  $[\text{Ni}^{2+}] = 1,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  lorsqu'il est en production.

- Donner l'expression puis calculer la valeur du potentiel d'équilibre  $E$  (ou potentiel de Nernst) du couple  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}(\text{s})$ .

Une mesure du potentiel d'équilibre a été réalisée dans les conditions de l'entreprise en utilisant une électrode de référence au calomel saturé ECS. Le potentiel de cette électrode de référence par rapport à l'ESH est  $E_{\text{ECS}} = 0,24 \text{ V}_{\text{ESH}}$ .

La mesure a donné :  $E = -0,49 \text{ V}_{\text{ECS}}$ .

- Préciser, en le justifiant, si la mesure effectuée est en accord avec la valeur calculée à la question 3.

### Courbe de polarisation

La courbe de polarisation utilisée dans la modélisation est tracée en utilisant un montage à trois électrodes où l'électrode de travail est en nickel, la contre-électrode en nickel et l'électrode de référence au calomel saturé (ECS).

La courbe de polarisation se trouve en **annexe 2 page 9 à rendre avec la copie**.

- Schématiser le montage expérimental mettant en jeu, entre autres : un générateur, un ampèremètre et un voltmètre. Identifier clairement chaque électrode.
- Compléter la courbe de l'**annexe 2 page 9 (à rendre avec la copie)** en écrivant la demi-équation électronique de la réaction d'électrode prépondérante qui se produit sur chaque branche.
- Préciser, en le justifiant, si ce système est lent ou rapide.

### Conductivité du bain

La conductivité du bain peut être calculée avec la relation suivante :

$$\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda_{\text{ion}}^0 \cdot C_{\text{ion}}$$

où :  $\sigma$  est la conductivité du bain  
 $\lambda_{\text{ion}}^0$  est la conductivité limite de l'ion  
 $C_{\text{ion}}$  est la concentration en quantité de matière de l'ion

En production, le bain de nickelage de l'entreprise a les concentrations suivantes :

$$[\text{Ni}^{2+}] = 1,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0,95 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad [\text{Cl}^-] = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- Montrer qu'en exprimant la concentration en quantité de matière en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et la conductivité molaire équivalente  $\lambda^\circ$  en  $\text{S}\cdot\text{dm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , l'unité de la conductivité est :  $\text{S}\cdot\text{dm}^{-1}$ .
- Calculer la valeur de la conductivité  $\sigma$  de ce bain.

BTS TRAITEMENTS DES MATÉRIAUX Sciences Physiques Appliquées		Session 2025
Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B	25TM43B	Page 7 sur 9

## Exploitation de la simulation

La photo ci-contre présente le résultat d'une simulation de l'entreprise pour un dépôt de nickelage d'un connecteur de type *Quick Multi Pin*.

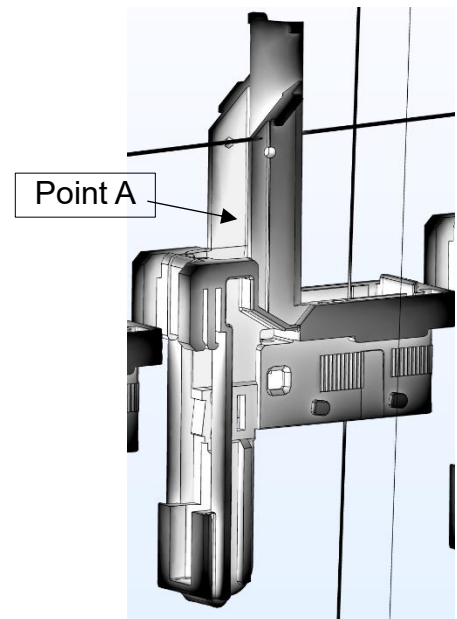
La durée de déposition est de 30 minutes.

On estime que le rendement cathodique est égal à 98 %.

Au point noté A, l'épaisseur donnée par la simulation est de 1,6  $\mu\text{m}$ .

**10.** Indiquer si cette valeur est compatible avec la fiche technique.

*Démontrer en détail la réponse, tout élément de réponse sera valorisé.*

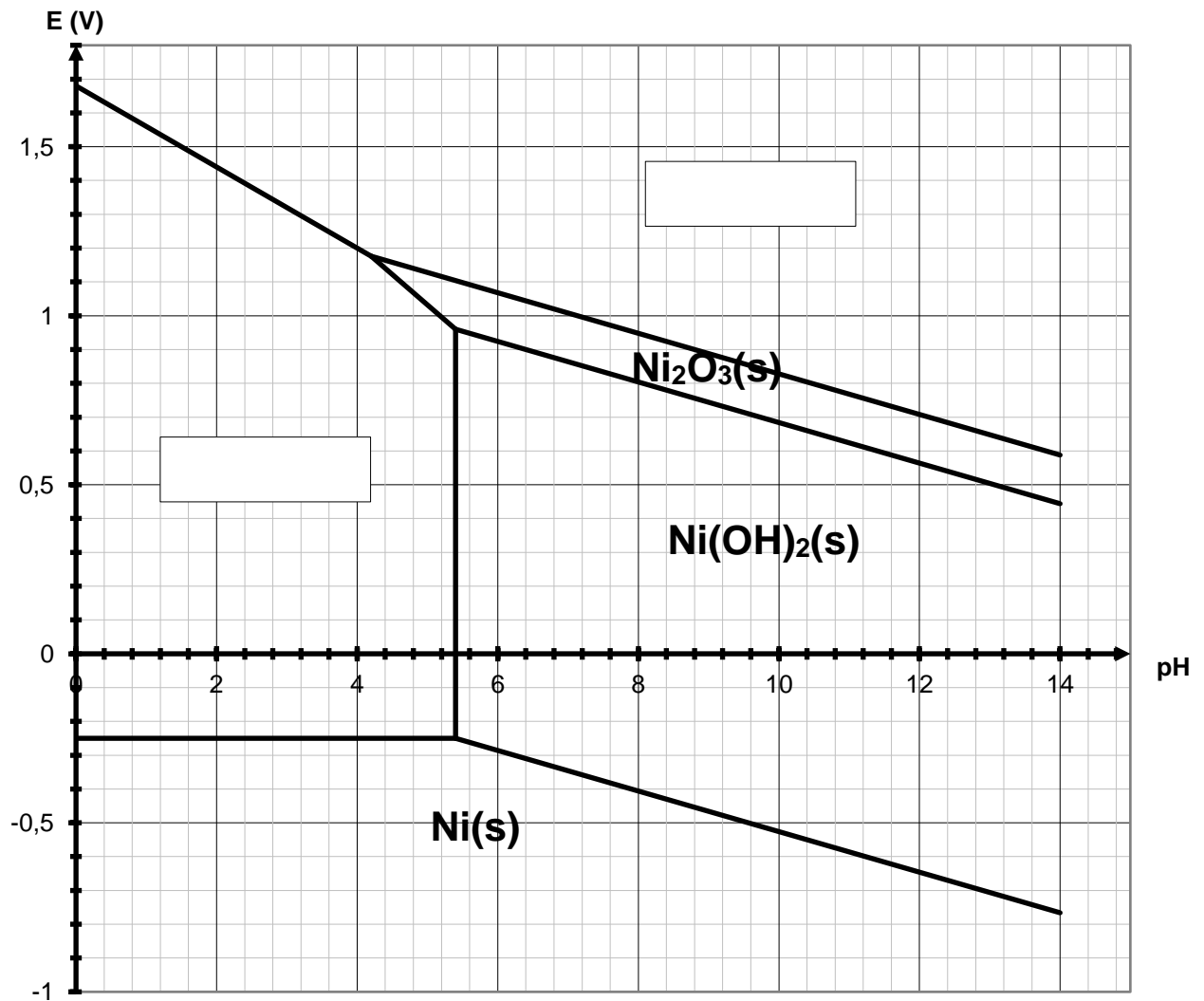


Capture d'écran logiciel Comsol Multiphysics® image Radiall



### Annexe 1 à rendre avec la copie

Diagramme potentiel - pH du nickel  
concentration totale en nickel dissous de  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



### Annexe 2 à rendre avec la copie

Courbe de polarisation du bain de nickelage

