

**SESSION 2010**

**BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR**  
**TRAITEMENTS DES MATERIAUX**

**SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES**

**Sous-épreuve spécifique à chaque option**

**Option B : Traitements de surface**

**- U4.3B -**

**DUREE : 2 HEURES**

**COEFFICIENT : 2**

Les calculatrices de poche sont autorisées conformément à la circulaire n°99-186  
du 16 novembre 1999

Documents à rendre avec la copie : Annexes 1 et 2, page 6/7 et 7/7

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il soit complet.  
Le sujet comporte pages, numérotées de à dont annexes.

**Sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences Physiques et Chimiques  
Option B : Traitements de Surface**

Toutes les données sont regroupées à la fin de l'énoncé, les trois parties sont indépendantes

**PARTIE A : DIAGRAMME POTENTIEL - pH DU MANGANESE : (6 points)**

On fournit en annexe n°1 le diagramme potentiel – pH du manganèse pour lequel la concentration totale en manganèse dissous vaut  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Sur ce diagramme figurent également les droites (a) et (b) tracées en pointillées relatives à l'eau.

Les espèces à considérer sont :

- le manganèse métal Mn
- l'ion manganèse  $\text{Mn}^{2+}$
- l'hydroxyde de manganèse  $\text{Mn(OH)}_{2(s)}$
- l'oxyde de manganèse  $\text{MnO}_{2(s)}$
- l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$

**QUESTION 1.** Calculer, en justifiant, le nombre d'oxydation de l'élément manganèse dans chacune des espèces considérées.

**QUESTION 2.** A partir du diagramme démontrer que la valeur du  $\text{pK}_s$  de l'hydroxyde de manganèse (II) vaut 12,4.

**QUESTION 3.** A partir des valeurs de  $E_1^\circ$  et  $E_2^\circ$ , démontrer que le potentiel standard  $E^\circ$  du couple  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  vaut 1,50 V.

**QUESTION 4.** Préciser sur le diagramme les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation du manganèse ; on rappellera les définitions.

**QUESTION 5.** Justifier que le manganèse métal n'est pas stable en solution aqueuse quelque soit le pH.

<b>BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX</b>			
Durée : 2 Heures	Coefficient : 2	<b>Sciences Physiques et Chimiques</b>	Session 2010
Code : TMPC B	Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface		Page 2/7.

**Sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences Physiques et Chimiques  
Option B : Traitements de Surface**

**PARTIE B : ETUDE D'UN EFFLUENT DU MANGANESE : (4 points)**

Le manganèse dissous sous forme d'ions permanganates  $\text{MnO}_4^-$  dans un effluent est éliminé en deux temps de la manière suivante :

- action d'une solution acide de sulfate de fer (II) :  $(\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})$
- action d'une solution d'hydroxyde de sodium (soude) :  $(\text{Na}^+ + \text{OH}^-)$

Le but final étant de transformer les ions permanganates à éliminer sous forme d'hydroxyde de manganèse (II).

**QUESTION 1. Action d'une solution acide de sulfate de fer (II).**

1a) Ecrire à partir des deux demi-équations électroniques, l'équation de la réaction qui traduit en milieu acide l'action d'une solution de sulfate de fer (II) sur les ions permanganates.

1b) Définir puis calculer la valeur de la constante d'équilibre K de cette réaction. Conclusion.

**QUESTION 2. Action d'une solution d'hydroxyde de sodium (soude).**

2a) Ecrire l'équation de la réaction qui traduit l'action d'une solution d'hydroxyde de sodium sur une solution qui renferme des ions manganèse (II).

2b) Calculer la valeur de pH à laquelle il faut théoriquement se placer pour satisfaire à une condition de rejet fixée à  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  en manganèse.

**PARTIE C : PREPARATION DU MANGANESE METAL : (10 points)**

La préparation du métal manganèse se fait par électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse (II) acidifiée par du sulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-})$ .

Le pH vaut alors 5,0.

L'activité des ions manganèse (II) et sulfates vaut 1,0.

La cathode est en manganèse et l'anode en plomb.

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 Heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2010
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface	Page 3/7.

**Sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences Physiques et Chimiques**  
**Option B : Traitements de Surface**

**QUESTION 1.** Faire un schéma en justifiant le sens de déplacement des électrons ainsi que la position de l'anode et de la cathode.

**QUESTION 2.**

- 2a) Ecrire les réactions susceptibles de se produire à la cathode. On admettra que les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NH}_4^+$  sont électroinactifs.
- 2b) Calculer le potentiel de Nernst des couples qui interviennent à la cathode.
- 2c) En déduire l'allure des deux courbes de polarisation cathodiques sachant que la surtension minimale de formation du dihydrogène sur manganèse vaut  $-1,00$  V et que la formation du manganèse peut être considérée comme un système rapide.
- 2d) Pour un potentiel cathodique de  $-1,40$  V, quelle est, à priori, la réaction ayant le meilleur rendement. Justifier

**QUESTION 3.** Dans une usine qui fonctionne en continu les électrolyses sont réalisées avec une intensité totale de 40 kA et un potentiel de travail cathodique  $E_w = -1,40$  V.

- 3a) Calculer la masse théorique maximale de manganèse que l'on peut récupérer par heure ; une démonstration est exigée.
- 3b) En réalité on n'en récupère que 25 kg. En déduire le rendement.

**QUESTION 4.** On donne la courbe de polarisation (**Annexe n°2**) d'une électrode en manganèse qui plonge dans une solution de sulfate de manganèse (II) acidifiée par du sulfate d'ammonium ( $\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ) dans les mêmes conditions de pH et d'activité que lors de l'électrolyse industrielle. Le potentiel  $E_{\text{ESH}}$  est en abscisse, la densité de courant  $j$  en ordonnée.

D'autre part la formation de dihydrogène gazeux sur électrode de manganèse vérifie la loi de Tafel :  $\eta_{\text{H}_2} = -0,14 \times \log|j_{\text{H}_2}| - 1,02$  avec la ddc  $j_{\text{H}_2}$  en  $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$  et la surtension  $\eta_{\text{H}_2}$  en V.

- 4a) Placer alors le point de fonctionnement F sur la courbe de polarisation totale sachant que le potentiel de la cathode vaut alors  $E_w = -1,40$  V.
- 4b) En déduire la valeur de la ddc totale  $j$ .
- 4c) Calculer la valeur de la ddc de formation du dihydrogène gazeux pour le potentiel  $E_w = -1,40$  V.
- 4d) En déduire la valeur du rendement, comparer au résultat obtenu au 4b).

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR - TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 Heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2010
Code : TMPC B	Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface		Page 4/7.

**Sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences Physiques et Chimiques  
Option B : Traitements de Surface**

**DONNEES :**

Masse molaire du manganèse :  $M = 54,9 \text{ g.mol}^{-1}$

Valeur du Faraday :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

On travaille à  $25^\circ\text{C}$ ,

$$\text{on prendra : } \frac{R \times T}{F} \times \ln x = 0,06 \times \log x$$

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

Produit ionique :  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$

La pression des gaz qui se forment sera prise égale à 1 bar.

**Potentiels standards :**

$E_1^\circ = + 1,68 \text{ V}$  pour  $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2(\text{s})$

$E_2^\circ = + 1,23 \text{ V}$  pour  $\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}$

$E_3^\circ = - 1,18 \text{ V}$  pour  $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$

$E_4^\circ = + 0,17 \text{ V}$  pour  $\text{SO}_4^{2-} / \text{HSO}_3^-$

$E_5^\circ = + 0,77 \text{ V}$  pour  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$

$E_a^\circ = + 1,23 \text{ V}$  pour  $\text{O}_2(\text{GAZ}) / \text{H}_2\text{O}$

$E_b^\circ = + 0,00 \text{ V}$  pour  $\text{H}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_{2(\text{GAZ})}$

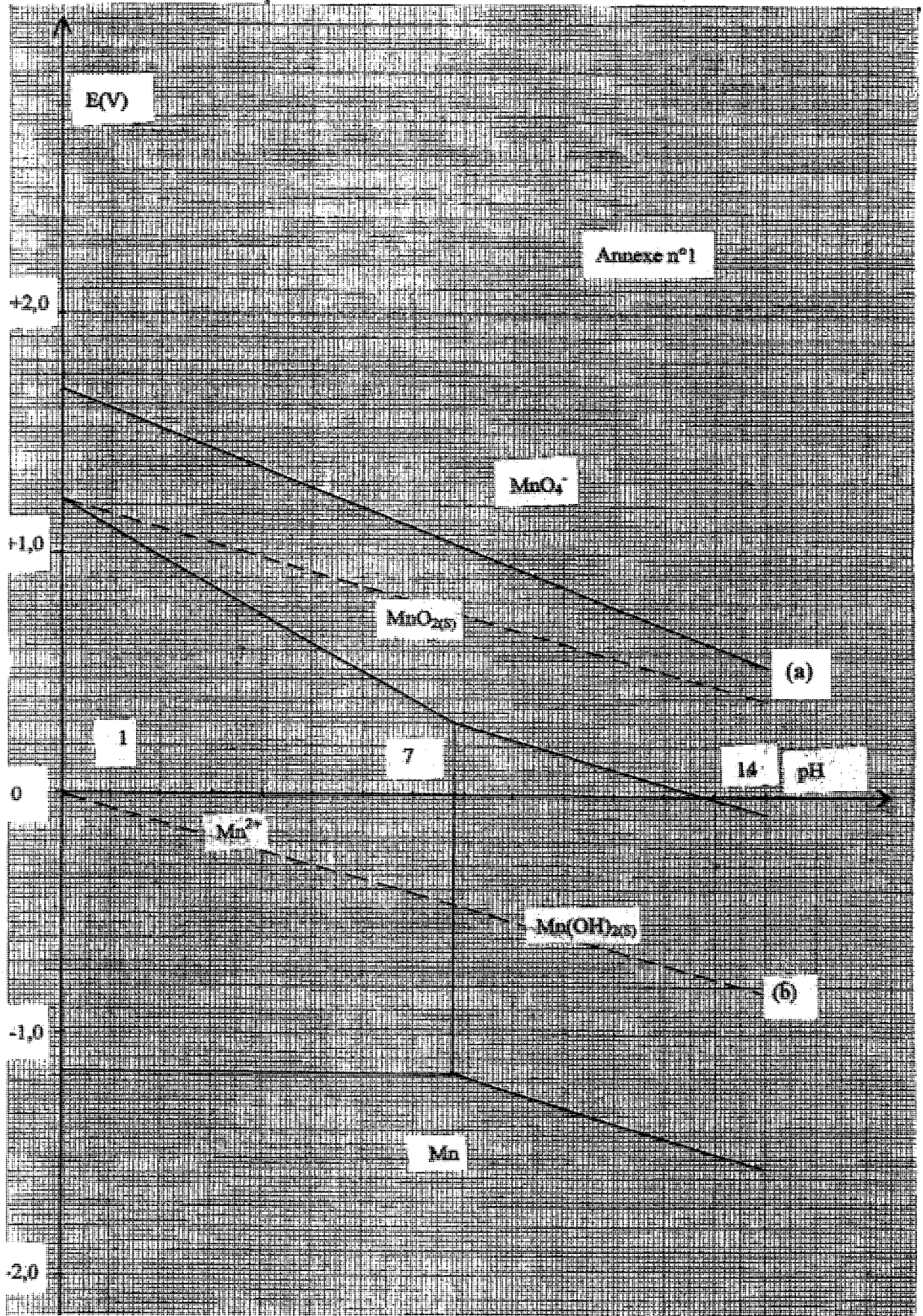
$E^\circ = + 1,50$  pour  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$

Le produit de solubilité de l'hydroxyde de manganèse  $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$  est noté  $K_s$ .

On donne  $\text{p}K_s = 12,4$ .

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR - TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
Durée : 2 Heures	Coefficient : 2	Sciences Physiques et Chimiques	Session 2010
Code : TMPC B		Sous-épreuve spécifique à chaque option - U4.3 B Option B : Traitements de Surface	Page 5/7.

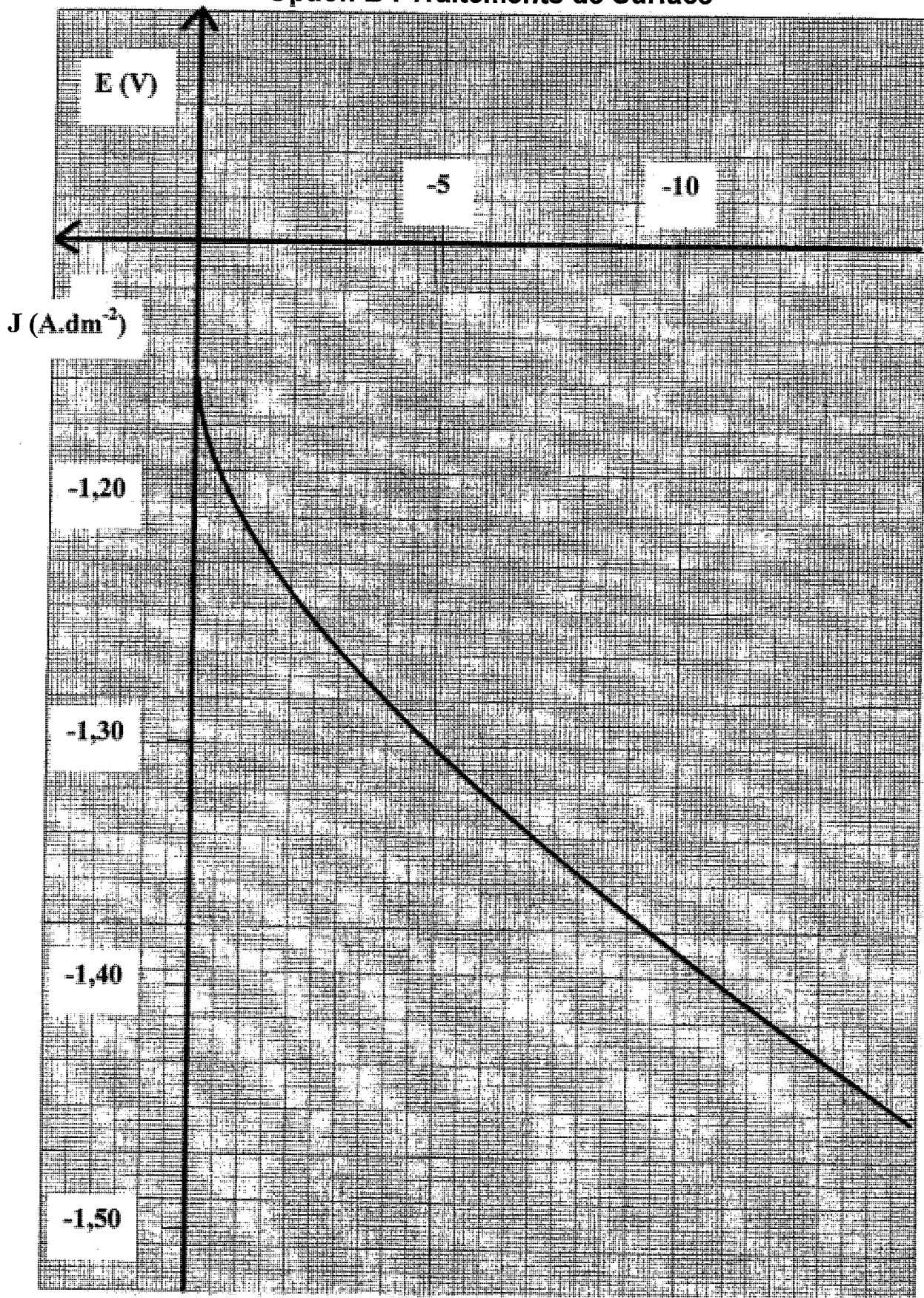
**Sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences Physiques et Chimiques  
Option B : Traitements de Surface**



<b>BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX</b>			
Durée : 2 Heures	Coefficient : 2	<b>Sciences Physiques et Chimiques</b>	Session 2010
Code : TMPC B	Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface		Page 6/7.



**Sous-épreuve spécifique à chaque option : Sciences Physiques et Chimiques  
Option B : Traitements de Surface**



<b>BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR – TRAITEMENTS DES MATERIAUX</b>			
Durée : 2 Heures	Coefficient : 2	<b>Sciences Physiques et Chimiques</b>	Session 2010
Code : TMPC B	Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B Option B : Traitements de Surface		Page 7/7.