

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR

TRAITEMENTS DES MATERIAUX

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Sous-épreuve spécifique à chaque option

Option B : Traitements de surface

- U4.3B -

SESSION 2014

Durée : 2 heures

Coefficient : 2

Matériel autorisé :

- Toutes les calculatrices de poche y compris les calculatrices programmables, alphanumériques ou à écran graphique à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante (Cirulaire n°99-186, 16/11/1999).

Document à rendre avec la copie :

- Annexe.....page 6/6

Dès que le sujet vous est remis, assurez-vous qu'il soit complet.
Le sujet comporte 6 pages, numérotées de 1/6 à 6/6.

Les PARTIES 1, 2, 3 du sujet sont indépendantes

Données

La température sera prise égale à 25°C, on prendra : $\frac{R \times T}{F} \ln x = 0,06 \times \log x$.

-Constante de Faraday = 96500 C.mol⁻¹

-R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

-Produit ionique de l'eau : K_E = 10⁻¹⁴

Notations : ESH : électrode standard à hydrogène et EC : électrode au calomel.

Potentiels standard :

Couples	Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ /Cu ⁺	Cu ⁺ /Cu	H ⁺ /H ₂	O ₂ /H ₂ O
Potentiels standard à pH = 0 : E°(V)	0,34	0,17	0,52	0,00	1,23

Masses molaires atomiques g.mol⁻¹ :

Élément	Cuivre Cu	Oxygène O	H	Carbone C	Azote N	Sodium Na	Soufre S
Masse molaire atomique (g.mol ⁻¹)	63,5	16,0	1,0	12,0	14,0	23,0	32,1

Masse volumique du cuivre : $\rho_{\text{Cu}} = 8,90 \text{ g.cm}^{-3}$

Pour l'hydroxyde de cuivre Cu(OH)₂, le produit de solubilité K_s est tel que pK_s = 20.

Pour l'ion complexe Cu(CN)₃²⁻, la constante de dissociation K_d est telle que pK_d = 28.

On confondra activité et concentration.

PARTIE A : BAIN DE CUIVRE ACIDE (9,5 points)

Pour réaliser ce bain, on dissout 200 g.L^{-1} de sulfate de cuivre hydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans une solution d'acide sulfurique.

Le pH du bain est $\text{pH} = 0$.

1. Etude thermodynamique

1.1.

1.1.a. Ecrire la réaction de dissolution totale dans l'eau du sulfate de cuivre hydraté.

1.1.b. Montrer que la concentration molaire de l'ion Cu^{2+} dans le bain est égale à $0,80 \text{ mol.L}^{-1}$

1.2. L'ion cuivre Cu^+ appartient aux deux couples $\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

1.2.a. En utilisant les valeurs des potentiels standard E° des deux couples, montrer que l'ion Cu^+ n'est pas stable dans l'eau à $\text{pH} = 0$.

1.2.b. Ecrire l'équation de la réaction traduisant cette instabilité.

1.2.c. Nommer ce type de réaction.

1.2.d. Donner l'expression de sa constante d'équilibre K .

1.2.e. Calculer K , conclure.

1.3. Justifier qu'à $\text{pH} = 0$ l'hydroxyde de cuivre Cu(OH)_2 ne précipite pas.

2. Etude cinétique

On a tracé sur **l'annexe page 6 à rendre avec la copie** (courbe 1) la courbe de polarisation totale d'une électrode de cuivre plongeant dans le bain de cuivre acide étudié à l'aide d'un potentiostat.

La surface immergée de l'électrode est de 1 cm^2 .

On utilise une électrode de référence au calomel notée EC de potentiel $0,26 \text{ V}$ par rapport à l'ESH et une électrode auxiliaire en cuivre.

2.1.

2.1.a. Relever sur la courbe, en justifiant, la valeur en volts du potentiel d'équilibre $E_{\text{Cu}/\text{EC}}$ mesuré par rapport à l'EC utilisée.

2.1.b. En déduire la valeur du potentiel d'équilibre $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)})$ par rapport à l'ESH.

2.2. Ecrire la demi-équation relative à la partie cathodique.

2.3. On travaille sur la partie cathodique de la courbe et on applique un potentiel cathodique $E_{\text{cathode/EC}} = -0,10\text{V}$.

2.3.a. Placer le point de fonctionnement sur la courbe et en déduire la valeur de la densité de courant de dépôt de cuivre J_d en $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

2.3.b. En supposant le rendement cathodique en dépôt de cuivre est de 100%. Déterminer la vitesse de déposition du cuivre en $\mu\text{m}/\text{min}$ avec deux chiffres significatifs (une démonstration est exigée).

PARTIE B : BAIN DE PRECUIVRAGE ALCALIN CYANURE (6,0 points)

Le bain étudié est constitué à partir de cyanure de cuivre CuCN(s) et de cyanure de sodium NaCN(s) . Le pH de ce bain est maintenu à 12,5.

1. Etude thermodynamique

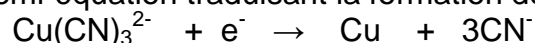
1.1.

1.1.a. Ecrire la réaction de dissolution totale de $\text{NaCN}_{(s)}$ dans l'eau.

1.1.b. On dissout $\text{CuCN}_{(s)}$ dans la solution aqueuse de cyanure de sodium. Ecrire la réaction, supposée totale, de formation de l'ion complexe $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ dans la solution.

1.1.c. Un litre de bain est obtenu à partir de 25 g de cyanure de cuivre $\text{CuCN}_{(s)}$ et de 35 g de cyanure de sodium $\text{NaCN}_{(s)}$. Vérifier que les ions cyanure sont en excès. En déduire que la concentration en ions complexes $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ est égale à $0,28 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.2 . On donne la demi-équation traduisant la formation de cuivre :



Démontrer que le potentiel standard E° du couple $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu}$ est égal à $-1,16\text{V}$.

2. Etude cinétique

On a tracé sur **l'annexe page 6 à rendre avec la copie** (courbe 2) la courbe de polarisation totale d'une électrode de cuivre plongeant dans le bain à l'aide d'un potentiostat. La surface immergée de l'électrode est de $1,0 \text{ cm}^2$.

On utilise une électrode de référence au calomel notée EC de potentiel $0,26 \text{ V}$ et une électrode auxiliaire en cuivre.

On précise que les ions cyanure CN^- sont électro-inactifs.

2.1. On travaille sur la partie cathodique de la courbe. Le rendement en cuivre déposé R_c est de 50%.

2.1.a. Ecrire les demi-équations des deux réactions concurrentes qui se produisent alors sur cette électrode sachant que $\text{pH} = 12,5$.

2.1.b. On fixe une densité de courant totale $J_T = - 5,00 \text{ mA.cm}^{-2}$, calculer la densité de courant du dépôt de cuivre J_{Cu} .

2.1.c. Déterminer par lecture graphique la valeur du potentiel cathodique $E_{\text{cathode/EC}}$.

2.2.

2.2.a. Sachant que le rendement anodique est de 100% alors que le rendement cathodique est de 50%, comparer pour une durée donnée, la quantité d'ions cyanure CN^- consommée à l'anode et celle formée à la cathode.

2.2.b. En déduire l'évolution de la concentration en ions cyanure libres lorsque le bain fonctionne.

2.2.c. Nommer le traitement que doivent impérativement subir les effluents d'une telle installation.

PARTIE C : BAIN DE CUIVRE CHIMIQUE (4,5 points)

Le bain est réalisé à partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, d' EDTA, de NaOH et de méthanal CH_2O . Le pH de ce bain est de 12,8. Dans ce bain, l'EDTA est sous la forme Y^{4-} et l'élément cuivre est complexé sous la forme CuY^{2-} .

1. Propriété du méthanal.

1.1 Donner la formule développée du méthanal.

1.2 Lors du fonctionnement du bain, le méthanal s'oxyde en ion méthanoate, écrire la formule développée de l'ion méthanoate.

2. Dépôt de cuivre.

2.1 On plonge une pièce correctement préparée dans ce bain. Ecrire les deux demi-équations, puis l'équation de la réaction d'oxydoréduction traduisant le dépôt de cuivre dans ce bain chimique.

2.2 La réaction de dépôt du métal cuivre est « auto-catalytique », préciser la signification de ce terme.

3. La pièce plongée dans le bain prend un potentiel que l'on notera E_d . On admettra que les deux couples présentent des cinétiques rapides. On notera I l'intensité du courant.

3.1. Donner l'allure, dans les axes I intensité et E potentiel, des courbes de polarisation $I = f(E)$ illustrant le dépôt de cuivre.

3.2. Annoter chacune des courbes.

3.3. Faire apparaître sur le graphe, en justifiant, le potentiel E_d pris par la pièce et l'intensité du courant de dépôt noté I_d . Préciser la nature du potentiel E_d .

BTS TRAITEMENTS DES MATERIAUX Sciences Physiques et Chimiques	Session 2014
Sous-épreuve spécifique à chaque option – U4.3 B	Code : TMPC B Page 5 sur 6

ANNEXE (à rendre avec la copie)

