

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

DUREE : 2 HEURES

COEFFICIENT : 2

CORRIGE

Partie A : CUIVRE ACIDE (9,5 points)			
1.1.a.	$\text{CuSO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	0,5	
1.1.b.	$C_{\text{Cu}^{2+}} = C_{\text{CuSO}_4} = 200/249,5 = 0,80 \text{ mol/L}$	0,75	
1.2.a.	à pH=0 $E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} > E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ donc Cu^+ réagit sur lui-même et n'est pas stable.	0,75	
1.2.b.	$2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$	0,5	
1.2.c.	Réaction de dismutation	0,25	
1.2.d.	$K = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]^2$	0,25	
1.2.e.	On égalise les expressions de Nernst des deux couples : $0,52 + 0,06\log[\text{Cu}^{2+}] = 0,17 + 0,06 \log[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$ D' où : $\log K = 5,8$ $K = 10^{5,8} > 10^4$ réaction totale Ou utilisation des $\Delta_r G^\circ$	1,5	
1.3.	$Q = [\text{Cu}^{2+}].[\text{HO}^-]^2 = 0,80.(10^{-14})^2 = 8,0.10^{-29} < 1,0.10^{-20}$ donc $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ne précipite pas dans le bain à pH = 0 Ou calcul du pH de début de précipitation	1,5	
2.1.a.	potentiel d'équilibre/EC relevé sur la courbe pour $J = 0$: $E_{\text{Cu}/\text{EC}} = 0,08\text{V}$	0,5	
2.1.b.	$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}/\text{ESH}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}/\text{EC}} + E_{\text{EC}/\text{ESH}} = 0,08 + 0,26 = 0,34 \text{ V}$	0,5	
2.2.	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,5	
2.3.a.	Placer le point de fonctionnement $J_d = -27 \text{ mA/cm}^2$	0,5	
2.3.b.	Démonstration obligatoire On obtient $V_d = M_{\text{Cu}} \cdot J_d / n.F.\rho_{\text{Cu}} = 1,0.10^{-6} \text{ cm/s} = 0,60 \mu\text{m/min}$	1,5	
Partie B : BAIN DE PRECUIVRAGE ALCALIN CYANURE (6 points)			
1.1.a.	$\text{NaCN}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq})$	0,25	
1.1.b.	$\text{CuCN} + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	0,75	
1.1.c.	$[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}] = C_{\text{CuCN}} = 25/89,5 = 0,279 \text{ mol/L}$ $C_{\text{CN}^-}(\text{totale}) = C_{\text{CN}^-}(\text{libres}) + 3C_{\text{CuCN}}$ $= C_{\text{NaCN}} + C_{\text{CuCN}} = 25/89,5 + 35/49 = 0,993 \text{ mol/L}$ $C_{\text{CN}^-}(\text{libres}) = C_{\text{CN}^-}(\text{totale}) - 3C_{\text{CuCN}} = 0,993 - 3(0,279) = 0,156 \text{ mol/L}$ Toute réponse logique sera acceptée.	1,25	
1.2.	Démonstration obligatoire (soit élimination de $[\text{Cu}^+]$ dans relations de Nernst soit utilisation des $\Delta_r G^\circ$) $E^\circ = E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} - 0,06\text{p}K_D = 0,520 - 0,06.28 = -1,16\text{V}$	1	
2.1.a.	$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + 3\text{CN}^-$ et $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2 + \text{HO}^-$	0,5	
2.1.b.	$R_{\text{Cu}} = 50\% = J_{\text{Cu}}/J_T$ d' où $J_{\text{Cu}} = -2,50 \text{ mA/cm}^2$	0,5	
2.1.c.	Par lecture graphique $E_{\text{cathode}/\text{EC}} = -1,8\text{V}$	0,25	
2.2.a.	A la cathode : $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + 3\text{CN}^-$ A l'anode : $\text{Cu} + 3\text{CN}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} + \text{e}^-$ La quantité de CN^- formée à la cathode ($R_c = 50\%$) est deux fois plus faible que celle consommée à l'anode ($R_c = 100\%$)	0,25 0,5	
2.2.b.	La concentration de CN^- diminue au fil de l'utilisation du bain	0,25	
2.2.c.	Décyanuration	0,5	

Partie C BAIN DE CUIVRE CHIMIQUE (4,5 points)			
1.1.	Méthanal $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	0,5	
1.2.	ion méthanoate $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}^- \end{array}$	0,5	
2.1.	Demi-équation de réduction Demi équation d'oxydation $\text{CH}_2\text{O} + \text{CuY}^{2-} + 3\text{HO}^- = \text{HCOO}^- + \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Y}^{4-}$	0,5 0,5 0,5	
2.2.	Le métal déposé (le cuivre) est catalyseur de la réaction de dépôt	0,5	
3.1.		0,5	
3.2.		0,5	
3.3.	à l'abandon $I = 0$ pour $E = E_d$ avec $I_{\text{ox}} = -I_{\text{red}} = I_d$ E_d : potentiel mixte	0,5	