

Partie spécifique à l'option B

LE CUIVRE

Données :

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

Cu	C	N	Na
63,5	12	14	23

Constante de dissociation du complexe tricyanocuvrate (I) : K_d ($\text{p}K_d = 28,6$)

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

Potentiels standard à 25°C :

Cu^+ / Cu	$\text{Pd}^{2+} / \text{Pd}$	$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$
+0,52 V	+0,92 V	- 0,14 V

Les gaz se forment à la pression de 1 bar.

Les solides qui se forment sont seuls dans leur phase.

On confondra activité et concentration pour les espèces en solution.

Formule de Nernst.

Pour un demi - équilibre redox : $a\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons b\text{Red}$

le potentiel est donné par $e = e^\circ + \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln \left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \right)$.

A 25°C on prendra : $\frac{R \times T}{F} \times \ln x = 0,060 \times \lg x$ avec $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

I. Etude d'un bain électrochimique :

Les parties I.A et I.B sont indépendantes

L'annexe est à rendre avec la copie

Dans toutes les questions, la température considérée est 25°C

Le bain est monté avec $70 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de cyanure de sodium, $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de cyanure de cuivre (I), du carbonate de sodium et du sel de Rochelle. Le pH du bain vaut 12,5 et la température 25°C .

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR - TRAITEMENTS DES MATERIAUX			
PARTIE SPECIFIQUE A L'OPTION B			
U.4.1 Sciences Physiques Appliquées		SUJET	
SESSION 2001	Coefficient : 2	Durée : 2h00	Page : 4/6

PARTIE A : Etude thermodynamique. (7 points)

1. Ecrire l'équation bilan qui traduit la mise en solution du cyanure de sodium sachant qu'il est totalement soluble dans les conditions de montage du bain.
2. Ecrire l'équation bilan qui traduit la mise en solution du cyanure de cuivre (I) dans la solution précédente en admettant que le cuivre (I) est totalement sous forme d'ion complexe $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$.
3. Définir puis calculer la concentration (en mol.L^{-1}) du complexe cyanuré et des ions cyanure (*cyanures libres*) dans le bain en utilisant la concentration massique des constituants du bain.
- 4.a. Calculer le potentiel standard du couple $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} / \text{Cu}$ à partir de celui du couple Cu^+/Cu .
- 4.b Vérifier que le potentiel d'équilibre d'une lame de cuivre plongée dans ce bain vaut $-1,02 \text{ V}$. On précisera pour cela le couple redox mis en jeu, on calculera son potentiel standard puis son potentiel de Nernst.

PARTIE B : Etude cinétique. (7 points)

On donne en annexe une partie de la courbe expérimentale de polarisation cathodique (densité de courant j en fonction du potentiel e) d'une électrode de cuivre immergée dans le bain.

- 1) Ecrire les équations-bilans des réactions susceptibles de se produire à la cathode lors de l'électrolyse de ce bain alcalin.
- 2) On donne la loi de Tafel concernant la surtension cathodique de formation du dihydrogène sur le cuivre (e_{H}) en fonction de la densité de courant nécessaire à cette réaction (j_{H}) : $e_{\text{H}} = -1,55 - 0,10 \times \lg |j_{\text{H}}|$ avec e_{H} en V et j_{H} en A.dm^{-2} .
 - a) Rappeler la définition de la surtension puis préciser par une phrase les conditions d'utilisation de la loi de Tafel.
 - b) Tracer sur l'annexe la courbe de polarisation de formation du dihydrogène sur le cuivre : $j_{\text{H}} = f(e)$ avec $-3,0 \text{ A.dm}^{-2} \leq j_{\text{H}} \leq -0,1 \text{ A.dm}^{-2}$.
 - c) Lorsque la densité de courant totale vaut $-4,0 \text{ A.dm}^{-2}$, déduire des courbes le potentiel de la cathode ainsi que le rendement faradique en cuivre que l'on définira.
 - d) Calculer, après avoir impérativement établi la relation, la masse de cuivre déposée par minute et par décimètre carré d'électrode.

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR - TRAITEMENTS DES MATERIAUX PARTIE SPECIFIQUE A L'OPTION B			
U.4.1 Sciences Physiques Appliquées		SUJET	
SESSION 2001	Coefficient : 2	Durée : 2h00	Page : 5/6

II. Etude d'un bain chimique : (6 points)

II.1 Dans ce type de procédé on commence par sensibiliser la surface à traiter en la plongeant dans une solution acide de chlorure d'étain (II) ce qui permet d'adsorber des ions Sn^{2+} . Puis on fait agir une solution acide (de $\text{pH} = 0$) de chlorure de palladium (II) afin de déposer du palladium en certains sites de la surface.

- a) Justifier la formation du palladium puis écrire l'équation bilan.
- b) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

II.2 Pour déposer du cuivre on utilise un bain de cuivre « chimique ».

Dans ce bain le cuivre dissous est sous forme du complexe cuivre(II)-EDTA : $[\text{CuY}]^{2-}$.

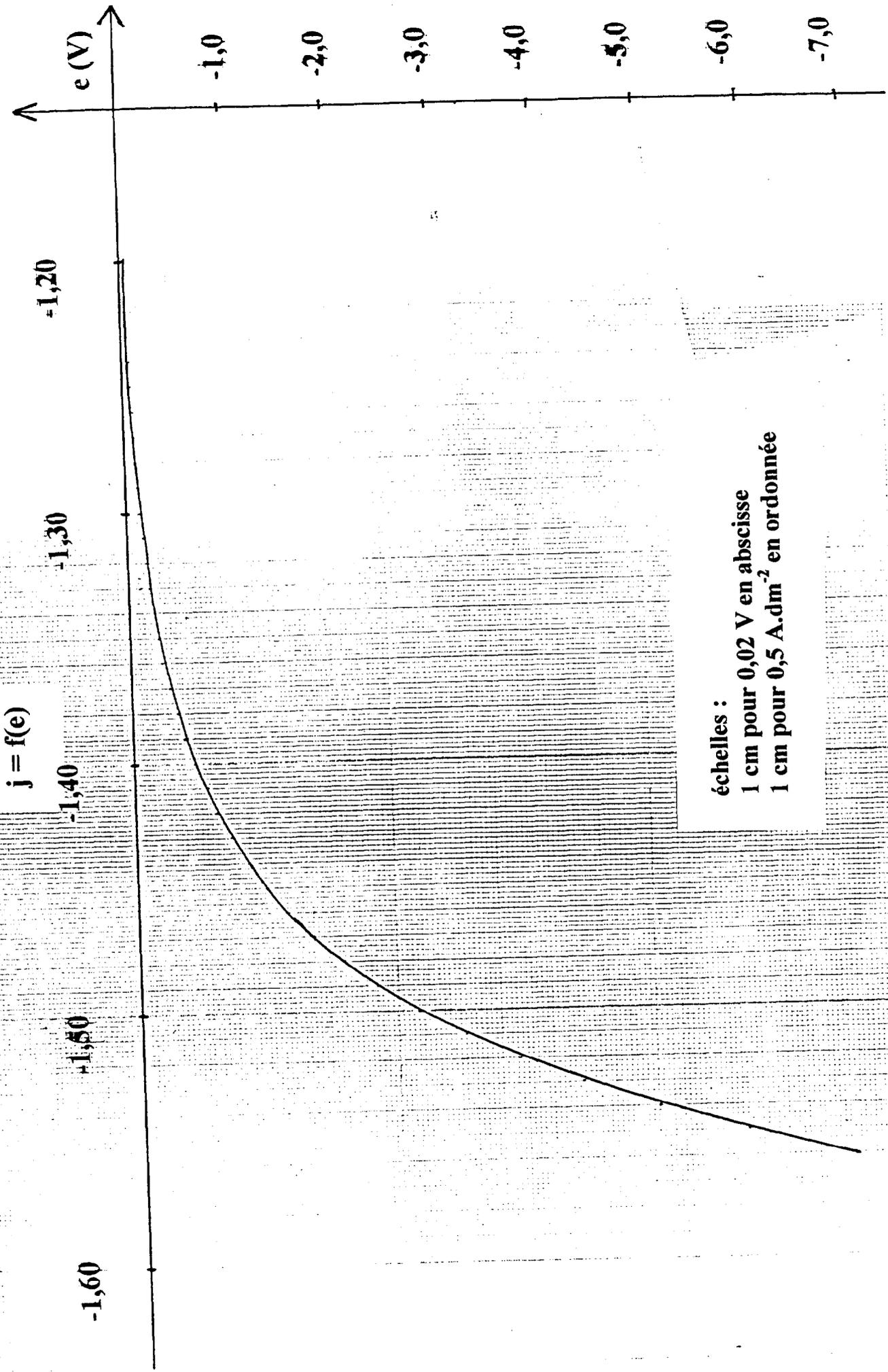
Le pH du bain vaut 11,5 et la température 25°C.

- a) La formation de cuivre métal se fait grâce à la présence de méthanal présent dans le bain : donner sa formule semi-développée, mettre en évidence son groupement fonctionnel que l'on nommera et préciser à quelle famille chimique il appartient.
- b) Ecrire l'équation bilan qui traduit en milieu basique le fonctionnement du bain sachant que le méthanal se transforme en ion méthanoate.
- c) Dans les conditions de fonctionnement du bain le rendement de déposition du cuivre vaut 100% et les potentiels d'équilibre sont de - 0,5 V pour le couple qui fait intervenir le cuivre et - 1,0 V pour celui qui fait intervenir le méthanal.
 - c.1 En admettant que les systèmes mis en jeu sont rapides on demande de tracer qualitativement l'allure des deux courbes de polarisation.
 - c.2 Mettre en évidence sur le schéma le potentiel et la densité de courant auxquels se dépose le cuivre.
 - c.3 Ce type de dépôt est dit « auto catalytique » : préciser le sens de ce terme.

BREVET DE TECHNICIEN SUPERIEUR - TRAITEMENTS DES MATERIAUX PARTIE SPECIFIQUE A L'OPTION B			
U.4.1 Sciences Physiques Appliquées		SUJET	
SESSION 2001	Coefficient : 2	Durée : 2h00	Page : 6/6

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

j (A.dm⁻²)



échelles :

1 cm pour 0,02 V en abscisse

1 cm pour 0,5 A.dm⁻² en ordonnée