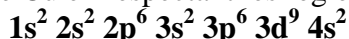
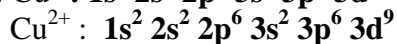


B.1. Configuration électronique de Cu en respectant les règles usuelles :



La configuration proposée $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ permet d'obtenir des sous-couches totalement remplies ou demi-remplies ce qui est source de stabilité.

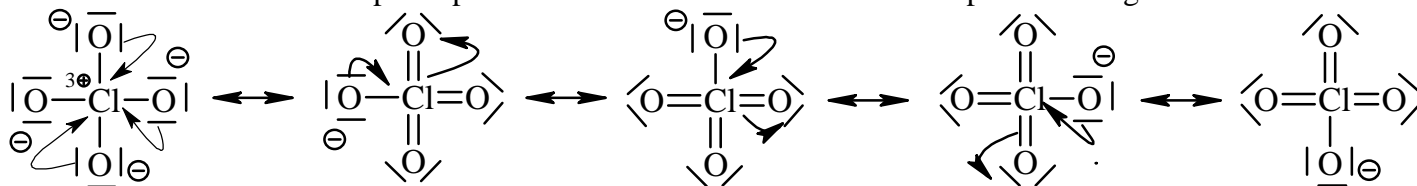
B.2. Pour les ions : $\text{Cu}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$



B.3. La masse molaire atomique du cuivre n'est pas entière car le cuivre naturel est un mélange d'isotopes.

B.4. Anion ClO_4^- : $7 + 4 \times 6 + 1 = 32$ électrons de valence

a priori pas d'insaturations si tous les atomes respectent la règle de l'octet



La première forme limite présente trop de charges formelles. Comme l'atome d'iode peut être hypervalent, on peut proposer 4 formules mésomères dans lesquelles les charges formelles sont plus petites. Ces 4 formules ont un poids statistique équivalent.

Géométrie autour de l'atome de chlore : **type AX₄ donc tétraédrique**

B.5. $E^\circ(\text{Cu}^+ / \text{Cu}) > E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+)$ donc l'ion n'est pas stable en solution acide.

L'ion va se dismuter selon : $2 \text{Cu}^+(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$

B.6. Le couple Cu^{2+}/Cu est un système rapide car il n'y a pas de plage de courant nul autour du potentiel d'équilibre.

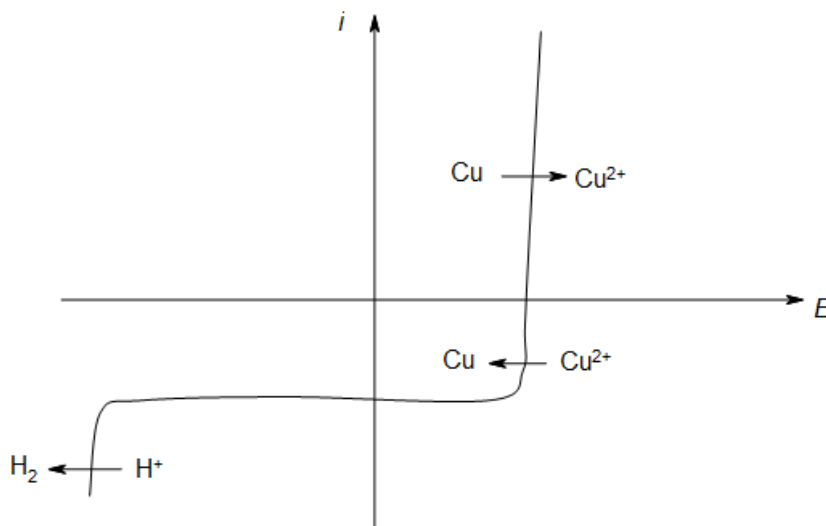
B.7. On observe un palier de diffusion pour la réduction des ions Cu^{2+} .

B.8. Sur la figure

$$E(i=0) = E_{\text{Nernst}} = 0,31\text{V}$$

Donc d'après la loi de Nernst :

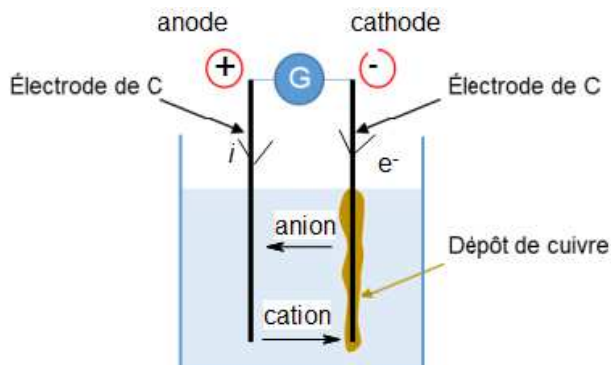
$$E = E^\circ + 0,06 \log([\text{Cu}^{2+}]/C^\circ) \text{ d'où } [\text{Cu}^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$



B.9. Le cuivre étant solide et constitutif de l'électrode, il n'y pas de diffusion possible.

B.10. Montage d'électrolyse :

Le dépôt de cuivre se situe à la cathode.



B.11. $\text{CuCl}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Par définition :

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_k \Delta_f G^\circ(\text{k}) = 201,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \gg 0$$

Rappel : par convention, $\Delta_f G^\circ(\text{k}) = 0$ si k est dans l'état standard de référence de l'élément.

Vu la valeur obtenue : $\mathbf{K}^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT) \ll 1$

La réaction n'est pas favorisée ce qui justifie l'électrolyse.

B.12. On sait que : $\Delta_r G^\circ = -2 F (E^\circ(\text{CuCl}^+/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}))$

$$E^\circ(\text{CuCl}^+/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}) - \Delta_r G^\circ/2F$$

$$\text{AN : } E^\circ(\text{CuCl}^+/\text{Cu}) = 0,36 \text{ V}$$

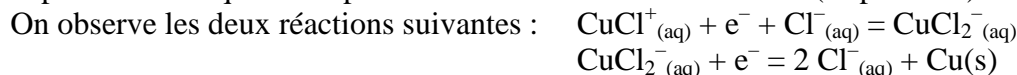
Par la méthode de Latimer :

$$E^\circ(\text{CuCl}^+/\text{Cu}) = [E^\circ(\text{CuCl}^+_{(\text{aq})}/\text{CuCl}_2^-_{(\text{aq})}) - E^\circ(\text{CuCl}_2^-_{(\text{aq})}/\text{Cu})] / 2 = 0,37 \text{ V}$$

B.13. En milieu acide perchlorique, l'ion Cu^+ n'est pas stable donc on observe la réduction du cuivre (II) en cuivre (0) soit une **seule vague**.

En milieu acide chlorhydrique, on observe **deux vagues** ce qui signifie que la réduction se fait en deux étapes avec passage par un intermédiaire de cuivre (I), probablement CuCl_2^+ qui a l'air stable d'après les valeurs de potentiels fournies en annexe.

B.14. Si on impose potentiel de $-0,30 \text{ V/ENH}$, on voit que l'on se situe sur le palier de diffusion le plus "bas" ce qui correspond à la formation de cuivre solide (d'après B.7).



B.15. Les oxydations possibles sont :

$$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = \text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 4 \text{e}^-$$

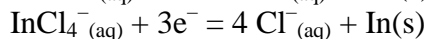
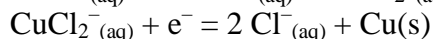
et

$$2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})} = \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{e}^-$$

B.16. Avantages si on ajoute de l'acide chlorhydrique HCl

- 1) on stabilise Cu(I)
- 2) les potentiels de réduction des ions In^{3+} et Ga^{3+} sont trop proches pour les réduire sélectivement en absence d'ions chlorure.
- 3) l'eau acidifiée par H^+ , Cl^- est meilleure conductrice d'électricité donc le terme de chute ohmique est petit
- 4) un milieu acide évite la précipitation d'hydroxyde métallique comme $\text{Cu}(\text{OH})_2$

B.17. A $-0,90\text{V/ENH}$, on observe les réductions suivantes :



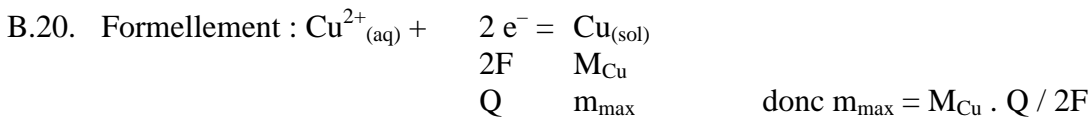
B.18. La "hauteur" des paliers de diffusion est proportionnelle à la concentration de l'espèce qui diffuse et au nombre d'électrons échangés

Soit $C_0 = [\text{CuCl}^+_{(\text{aq})}] = [\text{Cu}(\text{II})]$; 1 carreau = $1.C_0$

Pour In(III), la hauteur du palier vaut 3 carreaux pour 3 électrons échangés donc

$$[\text{In}(\text{III})] = [\text{Cu}(\text{II})].$$

B.19. Une fois que tous les ions cuivre de la solution auront été réduits, le potentiel imposé est tel qu'aucune autre réduction n'est observable et donc le courant est nul.

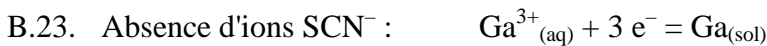
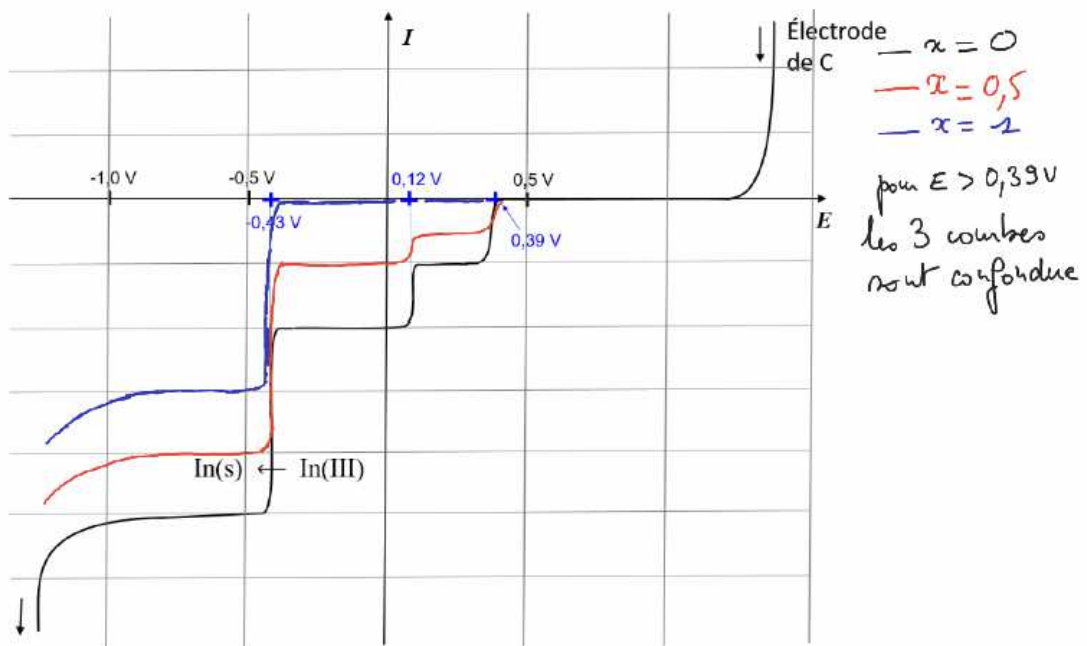


Rendement faradique : $\rho = m(\text{Cu}) / m_{max} = 2F \cdot m(\text{Cu}) / M_{Cu} \cdot Q$

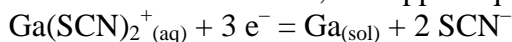
B.21. Initialement $m_{In} = 0 = [\text{In}^{3+}] \cdot V \cdot M_{In}$; à la fin il s'est déposé m_{In} .
 Le rendement de l'électrodéposition est donc : $m_{In} / [\text{In}^{3+}] \cdot V \cdot M_{In} = 0,80$

La Figure 10c. montre que le dépôt est de **qualité médiocre**, le solide a l'air poreux et **friable**. On peut donc en perdre ce qui diminue le rendement.

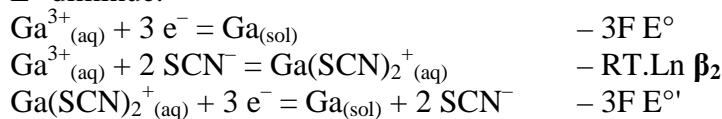
B.22. Lorsque les ions cuivre sont présents, on assiste à leur réduction en deux vagues successives. Au cours du temps, leurs concentrations diminuent donc les paliers de diffusion diminuent ; ils "remontent" jusqu'à s'annuler. Dans le même temps puisque les courants de réduction s'additionnent, le palier de diffusion des ions indium "remonte" également tout en gardant sa hauteur intrinsèque de 3 carreaux.



Présence d'ions SCN^- en excès ; on suppose que tous les ions Ga(III) sont complexés.



B.24. Influence de la complexation sur le pouvoir oxydant du couple : on complexé l'oxydant donc E° diminue.



Par combinaison linéaire : $- 3F E^\circ + RT \cdot \ln \beta_2 = - 3F E^{\circ'}$

$$E^{\circ'} = E^{\circ} - 0,02 \log \beta_2$$

$$\underline{AN : E^{\circ'} = -0,66 \text{ V}}$$

- B.25. Pour réaliser l'électrodéposition de gallium en présence de thiocyanate de sodium avec la meilleure vitesse, il faut se placer entre $-0,73 \text{ V}$ et $-1,2 \text{ V}$ pour observer la réduction du gallium (III) mais pas celle des ions hydrogène.
- B.26. En absence d'ions thiocyanate, il faut imposer un potentiel compris entre $-1,0 \text{ V}$ et $-1,2 \text{ V}$. Cela consomme plus d'énergie (la ddp est plus grande) et la plage de potentiel est plus petite donc une petite fluctuation du potentiel imposé va provoquer soit une vitesse de réduction du gallium plus petite soit la réduction de l'eau. Le contrôle de la tension d'électrolyse doit être plus drastique.