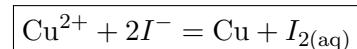


I. Dosage des ions Cu²⁺ en solution

- 1) Si on mélange Cu²⁺ (oxydant) et I⁻ (réducteur), la réaction naturelle sera un transfert direct d'électrons entre ces deux espèces et on aura :



(1) - (2) donne :



Malheureusement, pour cette réaction $E_1^\circ - E_2^\circ = 0,34 - 0,62 = -0,28 \text{ V}$ bien inférieur à $+0,25 \text{ V}$. La constante d'équilibre de cette réaction va être très petite (en fait c'est la réaction inverse qui vérifie la règle du 1/4 Volt est qui est donc totale).

On peut d'ailleurs vérifier que :

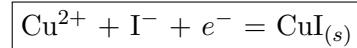
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r \tilde{G}_1^\circ - \Delta_r \tilde{G}_2^\circ = -2F(E_1^\circ - E_2^\circ) = 54 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

et donc :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 3,4 \times 10^{-10}$$

L'avancement de cette réaction sera donc quasiment nul. La réaction entre Cu²⁺ et I⁻ n'est donc pas envisageable. Elle n'est pas favorisée thermodynamiquement (constante d'équilibre trop petite).

- 2) On a :



- 3) On écrit les différentes équations :

- $$\begin{aligned} (1) \quad & \text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+ & \Delta_r \tilde{G}_1^\circ = -FE_1^\circ \\ (2) \quad & \text{CuI}_{(s)} = \text{Cu}^+ + \text{I}^- & \Delta_r G_2^\circ = -RT \ln(K_s) \\ (3) \quad & \text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}_{(s)} & \Delta_r \tilde{G}_3^\circ = -FE_3^\circ \end{aligned}$$

On constate que (3) = (1) - (2), d'où par théorème des combinaisons linéaires :

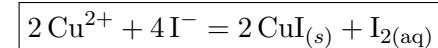
$$\Delta_r \tilde{G}_3^\circ = \Delta_r \tilde{G}_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ \quad \text{d'où} \quad E_3^\circ = E_1^\circ - \frac{RT}{F} \ln(K_s) = E_1^\circ - 0,06 \log(K_s)$$

$$\text{A.N. : } \boxed{E_3^\circ = 0,89 \text{ V}}$$

- 4) On écrit les demi-équations électroniques :

- $$\begin{aligned} (1) \quad & \text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}_{(s)} & E_1^\circ = 0,89 \text{ V} & \Delta_r \tilde{G}_1^\circ = -FE_1^\circ \\ (2) \quad & \text{I}_{2(\text{aq})} + 2e^- = 2\text{I}^- & E_2^\circ = 0,62 \text{ V} & \Delta_r \tilde{G}_2^\circ = -2FE_2^\circ \end{aligned}$$

On fait $2 \times (1) - (2)$ pour trouver :



En conséquence :

$$\Delta_r G^\circ = 2 \times \Delta_r \tilde{G}_1^\circ - \Delta_r \tilde{G}_2^\circ = -2F(E_1^\circ - E_2^\circ)$$

d'où :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2F(E_1^\circ - E_2^\circ)}{RT}\right) = \boxed{1,35 \times 10^9}$$

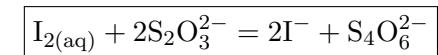
Cette réaction est donc totale.

- 5)

- a) On a :

- $$\begin{aligned} (1) \quad & \text{I}_{2(\text{aq})} + 2e^- = 2\text{I}^- & E_1^\circ = 0,62 \text{ V} \\ (2) \quad & \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} & E_2^\circ = 0,08 \text{ V} \end{aligned}$$

d'où, avec (1) - (2) :



Cette réaction est totale car $E_1^\circ - E_2^\circ = 0,54 \text{ V} > 0,25 \text{ V}$.

- b) Soit n_0 le nombre de moles d'ions Cu^{2+} dans les 20 cm^3 . La première réaction avec I^- en excès produit $n_0/2$ moles de $\text{I}_{2(\text{aq})}$.

À l'équivalence de la seconde réaction on a :

$$n_{\text{I}_2} = \frac{n_0}{2} = \frac{CV_{\text{éq}}}{2} \quad \text{d'où} \quad n_0 = CV_{\text{éq}} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

On en déduit :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{1,8 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 9,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Or, le nombre initial de moles d'ions iodure est $n_I = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} > 4n_0$. Les ions iodures étaient bien en excès par rapport à Cu^{2+} .

II. Loi d'Ohm. Matériau semi-conducteur

- 1) $[\tau] = \frac{[m][v]}{[F]} = \frac{[v]}{[a]} = [T]$. C'est donc une grandeur homogène à un temps.
- 2) On applique le principe fondamental de la dynamique à un électron :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} - \frac{m}{\tau}\vec{v}$$

d'où, en notant $\vec{\lambda}$ un vecteur constant :

$$\vec{v}(t) = \vec{\lambda} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \frac{\tau e}{m} \vec{E}$$

Le régime permanent est atteint au bout de quelques τ (en pratique on prend 5τ). On peut alors négliger l'exponentielle devant le terme constant, ce qui donne :

$$\vec{v} \approx -\frac{\tau e}{m} \vec{E}$$

- 3) On notera qu'ici la vitesse de dérive se confond avec la vitesse individuelle de chaque électron puisqu'ils ont tous la même vitesse en régime permanent. Par définition de \vec{j} nous avons donc :

$$\vec{j} = -en_e \vec{v} = \frac{n_e \tau e^2}{m} \vec{E}$$

On voit donc que \vec{j} et \vec{E} sont proportionnels, ce qui constitue la loi d'Ohm locale. Par définition de la conductivité γ :

$$\gamma = \frac{n_e \tau e^2}{m}$$

- 4) La masse volumique du cuivre est : $\mu = d \times \mu_{\text{eau}} = 8900 \text{ kg.m}^{-3}$. Il y a donc : $n_{\text{Cu}} = \frac{\mu}{M_{\text{Cu}}} \times N_A$ atomes de cuivre par unité de volume, ce qui correspond à autant d'électrons de conduction. On a donc :

$$n_e = \frac{d\mu_{\text{eau}}}{M_{\text{Cu}}} \times N_A$$

$$\text{A.N. : } n_e = 8,2 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

Il s'agit d'une densité volumique très supérieure à celle du silicium.

- 5) La conductivité γ doit donc vérifier une loi du type :

$$\ln \gamma = \ln A - \frac{B}{T}$$

qui est une fonction affine de $1/T$. Faisons donc une régression linéaire sur les couples $(\frac{1}{T}, \ln \gamma)$. Le coefficient de corrélation obtenu est tel que : $|r| = 0,99999769 > 0,99$ ce qui vérifie la loi. Le calcul de régression affiche les coefficients de la droite :

$$\ln A \approx 12,9 \text{ donc } A = 4,0 \cdot 10^5 \text{ S.m}^{-1} \text{ et } B = 1,1 \cdot 10^2 \text{ K}$$

6) À 300 K, $\gamma_{\text{Si}} = 2,8 \cdot 10^5 \text{ S.m}^{-1}$, ce qui est une valeur élevée mais qui reste toutefois inférieure à la conductivité du cuivre.

7) On reprend l'expression de γ pour en déduire n_e :

$$n_e = \frac{m\gamma}{\tau e^2} = \frac{mA}{\tau e^2} \exp\left(-\frac{B}{T}\right)$$

Il suffit donc de poser $K = \frac{mA}{\tau e^2}$ et $B = E_s/k_B$, d'où :

$$E_s = k_B B = 1,51 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 9,5 \text{ meV}$$