

Séparation par électrodéposition d'un mélange d'ions Cu(II) ; In(III) et Ga(III)

1. Le numéro atomique du cuivre est $Z = 29$. Par construction, d'après la règle de Klechkowski et le principe de Pauli, on obtient :



Si on promeut un électron 4s dans les orbitales 3d on obtient :

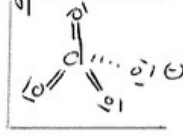
$\text{Cu } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$: Les orbitales 3d dégénérées sont alors totalement remplies. Cette configuration électronique est plus stable. cf Hund

2. Lorsqu'on passe aux cations Cu(I) et Cu(II), on enlève un ou deux électrons des orbitales les plus hautes en énergie c'est à dire les électrons 4s :



3. La masse molaire atomique du cuivre n'est pas un nombre entier car Cu existe sous 2 formes isotopes $\sim 75\%$ de ^{63}Cu et $\sim 25\%$ de ^{65}Cu

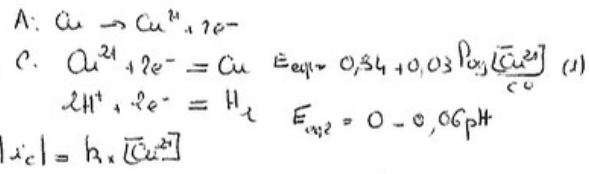
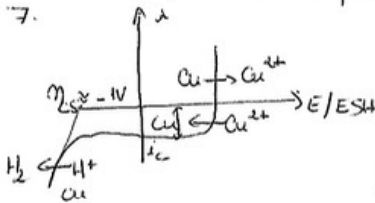
4. Cl est hypervalent et a 7e de valence. $0,75 \times 63 + 0,25 \times 65 = 63,5$



$\text{Cl}_5 \Rightarrow$ environnement tétraédrique - géométrie pyramide à base triangulaire

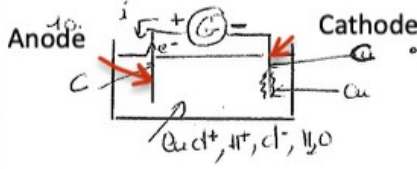
5. $\begin{matrix} 0,17 & \text{Cu} & | & \text{Cu}^+ \\ \text{Cu}^+ & | & \text{Cu}^{2+} & \end{matrix} \xrightarrow{0,52} E(\text{V})$ Cu^+ se dissout en milieu acide
 $\left. \begin{matrix} \text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}(s) \\ \text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + e^- \end{matrix} \right\} 2\text{Cu}^+ = \text{Cu}(s) + \text{Cu}^{2+}$ $K^0 = 10^{\frac{0,06}{0,06}}$
 $K^0 = 10^6 \gg 1$

6. La courbe i/E relative aux systèmes Cu(II)/Cu traverse quasi verticalement l'axe des abscisses on $E = 0,31\text{V}$ proche de $E_q = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + 0,03 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^0}$
 Le système est capable aussi bien en oxydant qu'en réduisant.



8. Si $E_q = 0,31\text{V}$, avec (1) on obtient $[\text{Cu}^{2+}] = c^0 \cdot 10^{\frac{-0,03}{0,03}} = 10^{-1} \text{mol/L}$

9. Cu est le matériau qui constitue l'électrode: il ne doit pas diffuser pour atteindre l'électrode et y être oxydé. L'intensité i de E ↑.



• Cu provient de la réduction du Cu(II) c'est-à-dire on a la cathode
 Le générateur "pousse" les e^- de cette électrode et présente son pôle - :



• à gauche on a alors le pôle +, lieu de l'oxydation
 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 4e^- + \text{O}_2(g)$
 $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(g) + 2e^-$

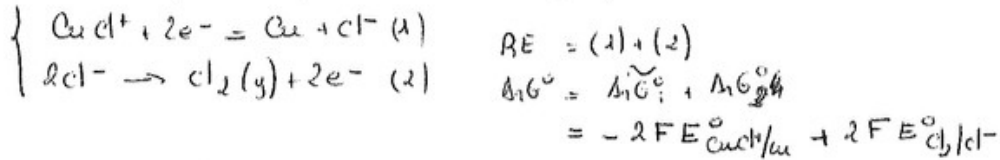
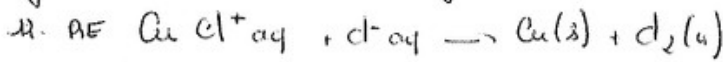
Au vu de l'équation donnée par l'énoncé

(de l'électrolyte, les ions H^+ sont à la cathode, les ions Cl^- à l'anode)

11. $\text{CuCl}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(s) + \text{Cl}_2(g)$ On applique la loi de Hess avec les grandeurs de formation.

$$\Delta_r G^\circ = -\Delta_f H^\circ \text{CuCl} + \Delta_f H^\circ \text{Cl} = 201,01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

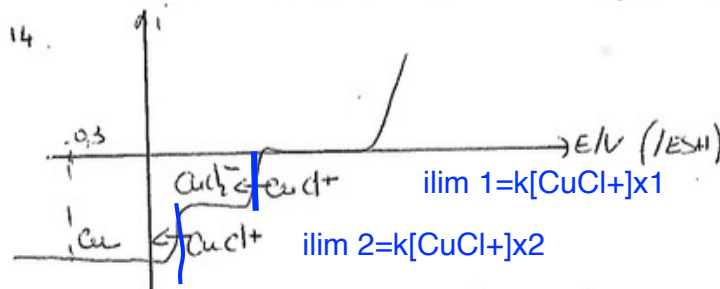
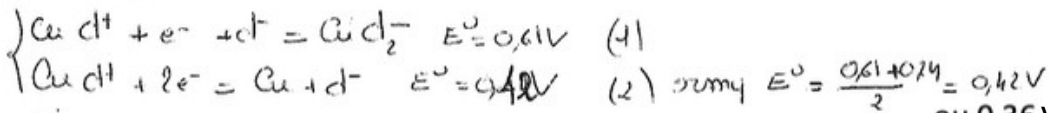
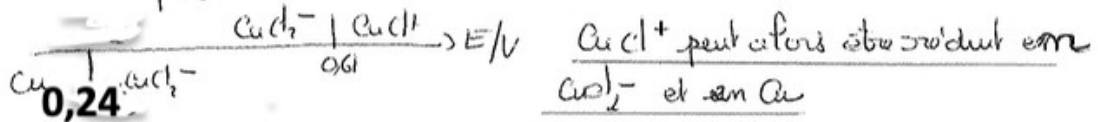
Pour définition $K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT) < 1$ la réaction n'est pas spontanée et fait réaliser une électrolyse.



$$E^\circ_{\text{CuCl}/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - \frac{\Delta_r G^\circ}{2F} \quad \text{soit} \quad E^\circ_{\text{CuCl}/\text{Cu}} = 0,36 \text{ V}$$

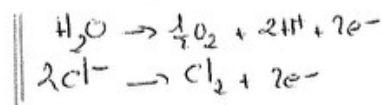
$$(E^\circ_{\text{CuCl}/\text{Cu}} = \frac{-20103}{2 \cdot 10^5} + 1,36 = 0,36 \text{ V})$$

13. En milieu HCl, Cu(I) est stable sous forme CuCl_2^- et CuCl_2^- ne se dissocie pas.

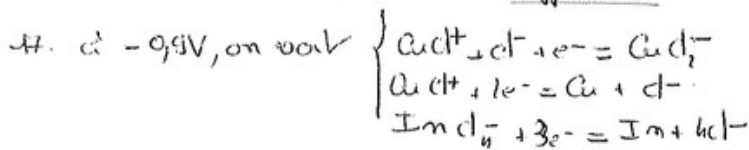


à -0,3V, on a donc deux réductions possibles à la cathode: (1) et (2) ci-dessus.

15. On pourrait envisager à l'anode l'oxydation de l'eau ou du sel chlorure.



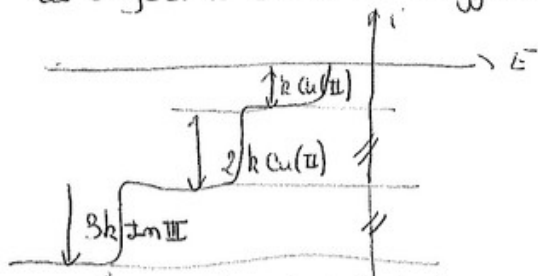
- 16.
- en milieu acide, pas de précipitation des hydroxydes.
 - en milieu acide, RV (V₁) (chute ohmique réduite)
 - les E° des couples $\text{CuCl}_2^-/\text{CuCl}^+$ et $\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}$ sont diminués (on compare les oxydants) et peut être différenciés.



18. On voit que $i_{\text{red}} = nFSDe \times \frac{[Ox]}{\delta} = n \times k \times [Ox]$ si on suppose que k est

les oxydants ont le même coefficient de diffusion.

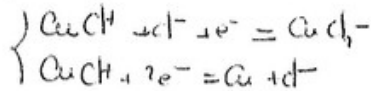
(4)



On voit que $3h(\text{Im III}) = 2k \text{ Cu II}$

$$\text{Im(III)} = \frac{2}{3} \text{ Cu(II)}$$

19. Lorsque le potentiel de la cathode vaut $-0,3V$ seul Cu(II) est oxydé



Il y a ensuite réduction de CuCl_2^- en Cu car le texte indique que le cuivre est entièrement oxydé: $\text{CuCl}_2^- + e^- = \text{Cu} + \text{Cl}^-$

L'intensité du courant devient nulle lorsqu'il n'y a plus de CuCl et CuCl_2^- en solution. $\text{Cu(II)} + 2e^- = \text{Cu(s)}$

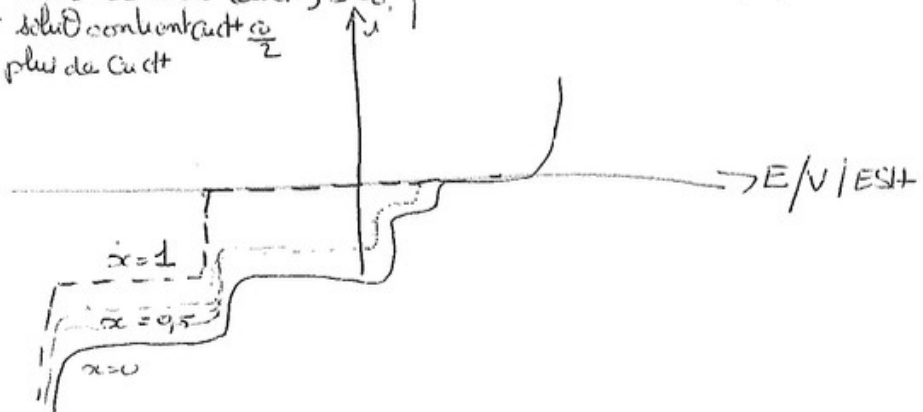
$$20 \quad f = \frac{dm}{dt} = \frac{q_m}{q_t} \quad q_m = m_{\text{Cu}} \cdot \frac{F}{M_{\text{Cu}}} \cdot \text{Im} \quad q_t = Q \text{ de l'ion } \text{Cu}^{2+} = 2 \text{ Im} \cdot \frac{M_{\text{Cu}}}{F}$$

$$f = \frac{2 m_{\text{Cu}} F}{M_{\text{Cu}} \times Q}$$

$$21 \quad f' = \frac{dm}{dt} = \frac{m_{\text{Im}} \text{ obtenue}}{m_{\text{Im}} \text{ max}} = \frac{m_{\text{Im}}}{V_x [\text{Im(III)}] \times M_{\text{Im}}} = \frac{9,6}{50 \times 10^3 \times 10^{-4} \times 114,5} = 81\%$$

$f' \neq 100\%$ et peut g avoir à $-0,3V$ une légère réduction possible de H^+ et H_2 . Les grains peuvent se déposer au fond de la cuve en se décrochant.

22. en $x=0$ la solⁿ contient $[\text{Cu}^{2+}] = c_0$ } Cu^{2+} est oxydé en Cu et CuCl_2^- qui est oxydé en Cu
 en $x=0,5$ la solⁿ contient $\frac{c_0}{2}$
 en $x=1$ plus de Cu^{2+}



23. $\text{Cu}^{2+} + 3e^- = \text{Cu}$ en l'absence de SCN^-

$\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 3e^- = \text{Cu} + 2 \text{ SCN}^-$ en présence de SCN^-

$$24 \quad \begin{cases} \text{Cu}(\text{SCN})_2 + 3e^- = \text{Cu} + 2 \text{ SCN}^- \\ \text{Cu}^{2+} + 3e^- = \text{Cu} \end{cases} \quad \begin{aligned} -3FE^0 &= -3FE^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - RT \ln \frac{1}{\beta} \\ E^0 &= E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \frac{0,06}{3} \ln \beta = -0,66 \text{ V} \end{aligned}$$

25. Pour réaliser l'électrodeposition de Ga(III) en présence d'ions thiocyanate, il faut ⑤

$$\underline{-1 < E < -0,73V} \text{ (pour éviter la réduction de l'eau)}$$

26. Les ions SCN^- permettent d'imposer une ddp moins forte
• de donner une plage de potentiel de
sans risque de réduire simultanément H^+ ou H_2
Le coût est moindre et on a un meilleur rendement.