

X-ENS PC 2021 - Chimie A

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](#) - corrigé par A. Cornet



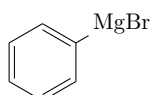
Ce corrigé peut contenir des erreurs. Merci de les notifier à tout.pour.cpgerer@gmail.com.

A La tétracyclone et quelques dérivés

A.I Synthèse de la tétracyclone

Q.1. Le bromobenzène **A** est mis à réagir avec du magnésium Mg dans de l'éther diéthylique, Et₂O, anhydre. Donner la structure de **B**.

Solution : Insertion du Mg pour créer un organomagnésien.

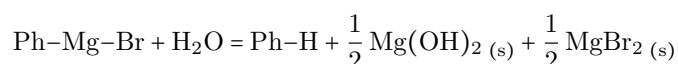


B

Q.2. Discuter du choix de l'éther comme solvant, et de la nécessité qu'il soit anhydre.

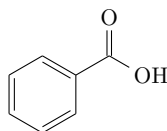
Solution : Le diéthyldéther permet de créer des liaisons datives qui stabilisent l'organomagnésien. (*Faire un schéma*)

Vu que un organomagnésien est une base très forte ($pK_a \approx 50$), il va réagir avec l'eau selon l'équation :



Q.3. Donner la structure du composé **C**.

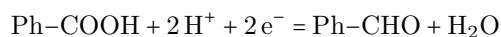
Solution : Réaction d'un organomagnésien avec CO₂, donne un acide carboxylique. (On a pas un alcool, car on a qu'un seul groupe phényle dans **D**)



C

Q.4. Indiquer la nature de la réaction qui permet de passer de **C** à **D**. Préciser quel sous-produit pourrait aussi apparaître.

Solution : On a une réduction douce et on doit écrire l'équation de réaction :



On risque de former de l'alcool.

Q.5. Indiquer la nature de chacun des sept actes élémentaires.

Solution :

1. Addition nucléophile
2. Réaction acide-base
3. Réaction acide-base
4. Addition nucléophile
5. Réaction acide-base
6. Réaction acide-base
7. Élimination

Q.6. Préciser ce qui favorise le départ du proton en alpha du groupement cyano à l'étape 3.

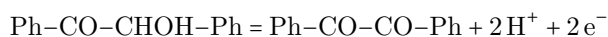
Solution : On a une forte mésomérie qui stabilise la base créée à l'étape 3. *Faire les formes mésomères !*

Q.7. Préciser le rôle des ions cyanure.

Solution : Ils jouent le rôle de catalyseur car ils participent à la réaction en étant régénéré à la fin.

Q.8. Indiquer la nature de la réaction modélisant la transformation du composé **E** en composé **F** et écrire l'équation de la réaction correspondante.

Solution : C'est une oxydation contrôlée d'équation :



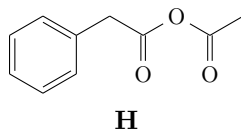
Q.9. Indiquer le rôle de l'acétate de sodium dans la transformation du composé **G** en composé **H**. Identifier un site électrophile sur l'anhydride acétique. En déduire la structure du composé **H**.

Solution : L'acétate de sodium joue le rôle de base, même si son pK_a est d'environ 4-5. En effet, **G** a un acide carboxylique de même pK_a : l'acétate le déprotonne.

Remarque

L'acétate joue aussi le rôle de solvant. Et il n'y a moyen que le chauffage serve à distiller l'acide éthanoïque produit afin de déplacer l'équilibre acide-base.

Les deux sites électrophiles de l'anhydride acétique sont les deux carbones reliés aux oxygènes.



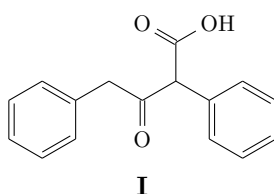
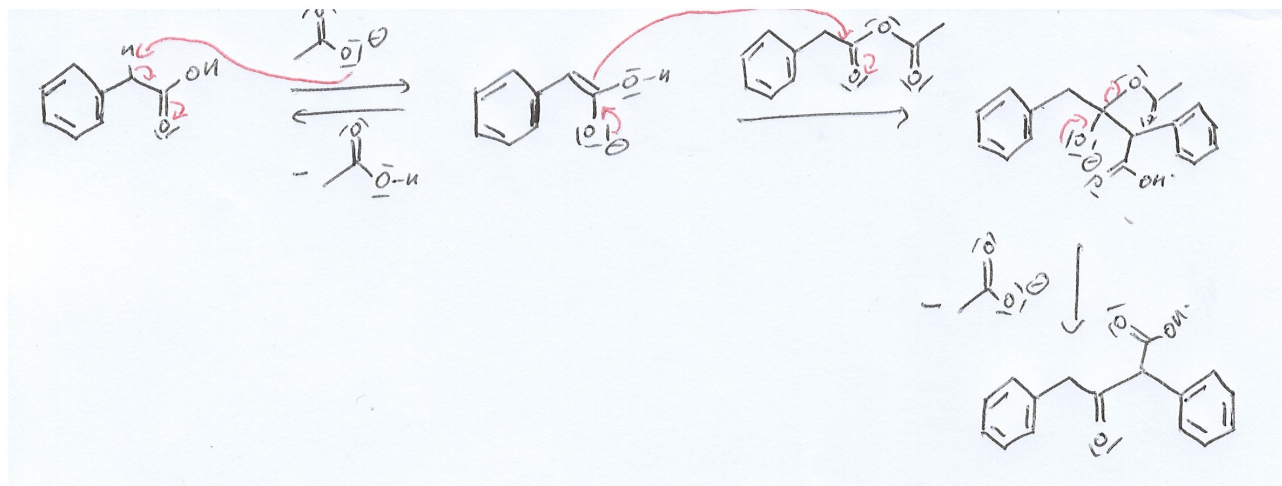
Q.10. Expliquer pourquoi on utilise l'acétate de sodium et non l'hydroxyde de sodium pour la réaction donnant **H** à partir de **G**.

Solution : L'ion HO^- aurait réagi avec **H** (saponification), ce qui aurait reformé la forme basique de **G** (carboxylate).

Q.11. Le composé **H** réagit à nouveau avec l'acide phénylacétique **G** en chauffant le mélange en présence d'acétate de sodium. Indiquer le produit intermédiaire **I** obtenu en écrivant le mécanisme impliqué.

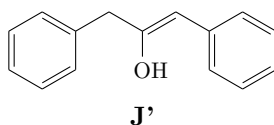
Solution : Même si la réaction est clairement peu favorisée, on est obligé de former un énolate et d'y faire réagir sur **G**.

Mécanisme :



Q.12. Après décarboxylation de **I**, on obtient deux produits isomères **J** et **J'** en équilibre. Nommer **J** en nomenclature systématique. Donner la structure de l'isomère **J'** obtenu et indiquer le nom de l'équilibre qui lie **J** et **J'**.

Solution : **J** est le 1,3-diphénylpropan-2-one. Il est en équilibre avec **J'** grâce à l'équilibre céto-énolique (favorisé un peu par la présence de doubles liaisons conjuguées).



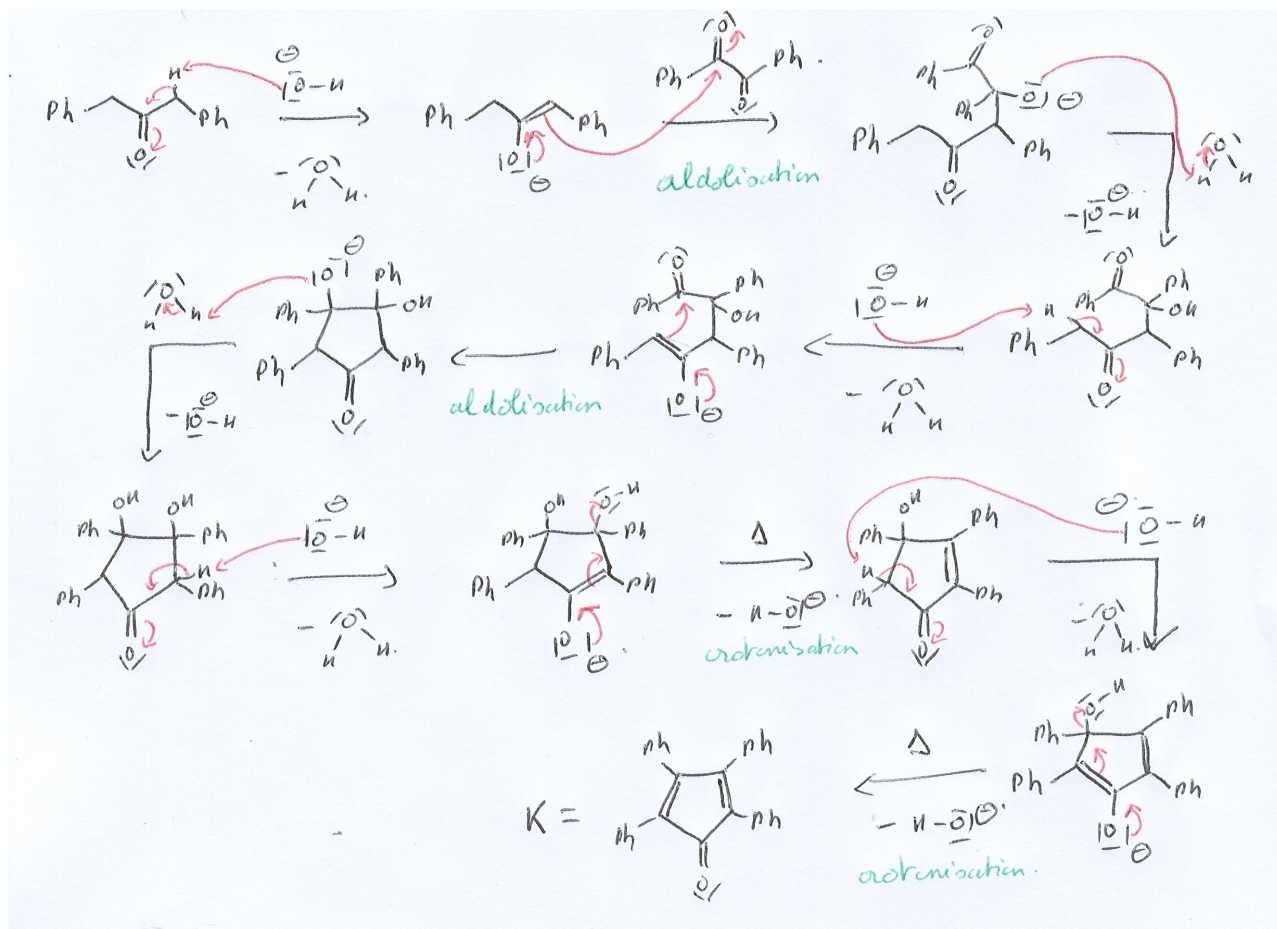
Rapport du jury

La nomenclature systématique n'est pas du tout maîtrisée ; la vaste majorité des copies propose des noms erronés, depuis de surprenantes erreurs sur le nombre de carbones jusqu'à l'oubli des positions des substituants.

Q.13. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du composé **K** à partir des composés **J** et **F**.

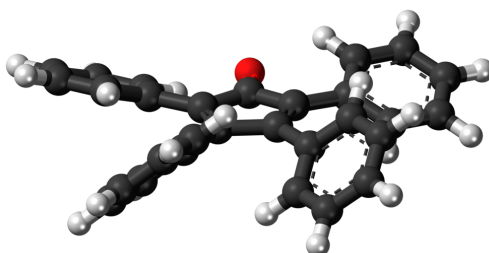
Solution : On a une aldolisation entre **F** et **J** puis une aldolisation intramoléculaire de ce composé. On a ensuite deux crotonisations qui vont créer les doubles liaisons du cycle à 5.

Mécanisme :



Q.14. Indiquer en le justifiant si la tétracyclone **K** est une molécule plane.

Solution : La molécule aurait pu être plane, car un cycle à 5 est plan et qu'il est « renforcé » par des doubles liaisons C=C. Mais, la gêne stérique due aux groupes phényles fait que les groupes phényles sont hors du plan, ce qui entraîne une non planéité de la molécule. (cf BINOL)



Q.15. Indiquer à quel groupe caractéristique correspondent ces signaux infrarouges.

Solution : Ces signaux infrarouges sont typiques des groupes carbonyles.

Q.16. Interpréter l'écart entre les nombres d'onde de **F** et ceux des composés **J** et **K**. Le raisonnement s'appuiera, entre autres, sur la loi de Hooke.

Solution :

— Pour **F** :

Les deux liaisons présentent le même environnement chimique donc la différence ne vient pas de là.

Elle vient des deux modes de vibration possibles pour ces ressorts, un symétrique et l'autre antisymétrique.

On a bien alors deux bandes distinctes. (*Faire un schéma*)

— Pour **J** et **K** :

On a vu que pour **J** on avait l'équilibre céto-énolique, donc cette double liaison n'est pas tout à fait une double liaison, mais un mix entre une et deux.

Pour la molécule **K**, on a pas cet équilibre, mais on a la mésomérie avec les doubles liaisons C=C qui créent un O⁻. Cette mésomérie est fortement probable car la charge + est très facilement délocalisable dans les groupes phényles.

Ainsi, on a bien, vu que une « double » liaison est plus forte qu'une simple (k plus grand pour des ressorts en parallèle), alors on a bien $\nu(\mathbf{J}) > \nu(\mathbf{K})$.

Remarque

Cette question est dure et subtile. On pourra aussi aller voir le sujet Chimie A PC 2014 à ce propos.

Q.17. En supposant que la constante de force associée à la liaison C=O ne change pas avec l'enrichissement isotopique, exprimer le rapport des fréquences $\frac{\nu(C = ^{16}\text{O})}{\nu(C = ^{18}\text{O})}$ en fonction des masses molaires des isotopes.

Solution : On a :

$$\begin{aligned} \frac{\nu(C = ^{16}\text{O})}{\nu(C = ^{18}\text{O})} &= \sqrt{\frac{\mu(C = ^{18}\text{O})}{\mu(C = ^{16}\text{O})}} \\ &= \sqrt{\frac{m_C \times m_{18}}{m_C + m_{18}} \times \frac{m_C + m_{16}}{m_C \times m_{16}}} \\ &= \sqrt{\frac{M_{18}}{M_C + M_{18}} \times \frac{M_C + M_{16}}{M_{16}}} \end{aligned}$$

On a multiplié en haut en bas par $\mathcal{N}_A$ pour passer des masses aux masses molaires.

Q.18. Sachant que la résolution du spectrophotomètre est de 1 cm^{-1} , déterminer si le spectre infrarouge permet de repérer le composé enrichi.

Solution : On a :

$$\begin{aligned} \frac{\nu(C = ^{16}\text{O})}{\nu(C = ^{18}\text{O})} &= \sqrt{\frac{M_{18}}{M_C + M_{18}} \times \frac{M_C + M_{16}}{M_{16}}} && \text{question précédente} \\ &= \sqrt{\frac{21}{20}} = 1.025 \end{aligned}$$

On a pris : $M_C = 12 \text{ g/mol}$, $M_{^{16}\text{O}} = 16 \text{ g/mol}$ et $M_{^{18}\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$.

Ainsi, $1720/1.025 = 1678 \text{ cm}^{-1}$ donc la différence est notable et visible au spectrophotomètre.

Rapport du jury

Ici, beaucoup de copies s'arrêtent au rapport 1.025 trouvé et en concluent trop rapidement que c'est supérieur à 1 cm^{-1} (sans même faire attention à la différence entre un rapport et une valeur absolue), ce qui a été sanctionné.

Q.19. Indiquer l'intérêt d'enrichir en ^{18}O le composé **J** dans le cadre de l'étude de la synthèse de **K**.

Solution :

1. Cela permet de suivre la position de l'oxygène de **J** et d'en déduire des informations sur le mécanisme.
2. Point peut-être négligeable, mais on peut suivre l'avancement et peut-être en déduire une loi de vitesse.

A.II Synthèse de l'hexa-péri-hexabenzocoronène

Q.20. (HP) Proposer un réactif pour former les composés **L** et **L'** en une étape à partir de **D**. Écrire l'équation de la réaction correspondante et donner son nom.

Solution : On effectue une réaction de Wittig avec le réactif suivant : Ph-HC=PPh_3

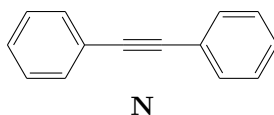


Q.21. Préciser la relation stéréochimique entre **L** et **L'**.

Solution : Ce sont des diastéréoisomères Z/E.

Q.22. Donner la structure du composé **N**.

Solution : Lorsque l'on a qu'un seul halogène, on obtient une double liaison, donc ici, on obtient un alcyne. Le chauffage favorisant bien sûr l'élimination de HBr à chaque fois.

**Remarque**

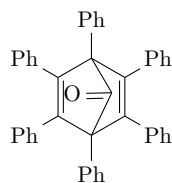
Indice : C'est un peu con de réobtenir **L**. On aurait pu tout simplement séparer **L** et **L'** tout simplement. Donc on a forcément $\text{N} \neq \text{L}$.

Q.23. Indiquer le rôle respectif de **N** et **K** dans la réaction de Diels-Alder conduisant à la formation du composé **O**.

Solution : **K** est le diène et **N** est le diénophile.

Q.24. Dessiner le composé intermédiaire résultant de la réaction de Diels-Alder entre **K** et **N**, avant la libération de CO. Pour simplifier, on représentera les cycles phényle par Ph.

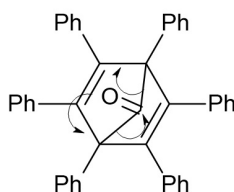
Solution :



Composé intermédiaire

Q.25. Schématiser par des flèches sur le schéma de ce composé intermédiaire, le mécanisme de départ de CO qui conduit à la formation du composé **O**.

Solution : C'est une rétro-Diels-Alder. *Mécanisme :*

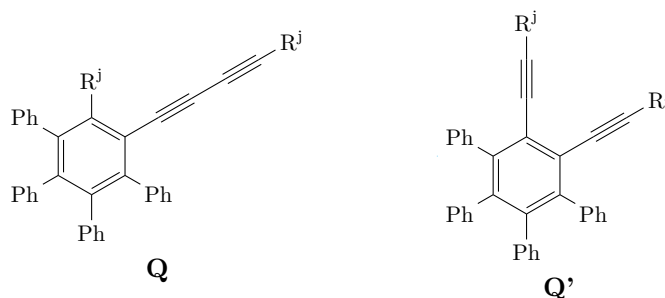


Q.26. Donner la nature de la réaction qui permet de passer de l'hexaphénylbenzène **O** à l'hexa-péribenzocoronène **P**. Indiquer le nombre d'électrons et de H^+ échangés lors de cette réaction.

Solution : C'est une réaction d'oxydoréduction, car on a $O = P + 12H^+ + 12e^-$. En effet, pour chaque liaison entre deux cycles, on perd deux hydrogènes, et vu que l'on a 6 cycles, on a bien 12 H^+ échangés et donc 12 électrons.

Q.27. Donner la structure des deux produits possibles **Q** et **Q'** que l'on peut obtenir entre la tétracyclone **K** et le triyne représenté sur la figure ???. Pour simplifier l'écriture, on représentera les phényles par Ph.

Solution : Deux possibilités : réaction avec un alcyne des bords, ou avec celui du milieu.



Q.28. Donner la structure, en le justifiant, du produit majoritaire obtenu si $-R^j$ est le groupement $-\text{Si}(^i\text{Pr})_3$, où ^iPr représente le groupement isopropyle $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Solution : Le groupement est vraiment très encombré, sachant que **K** l'est déjà beaucoup, et afin de minimiser la gêne stérique, **Q'** est favorisé dans les deux cas.

Remarque

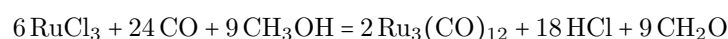
Si on raisonne en terme de règle d'Alder, le silicium effectue un petit effet inductif donneur sur les alcynes aux

extrémités, ce qui défavorise la réaction avec les alcynes des extrémités.

A.III Un complexe de ruthénium et de tétracyclone : le complexe de Shvo

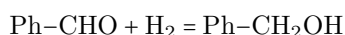
Q.29. Le complexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ indiqué sur la figure ?? est obtenu en faisant réagir du trichlorure de ruthénium RuCl_3 avec du monoxyde de carbone CO et du méthanol CH_3OH . Écrire l'équation de la réaction modélisant la formation du complexe, sachant que les autres produits de la réaction sont le méthanal et le chlorure d'hydrogène.

Solution : Réaction :



Q.30. Écrire l'équation de la réaction dont le mécanisme est représenté par le cycle catalytique de la figure ??, dans le cas où l'aldéhyde est du benzaldéhyde.

Solution : Réaction :



Rapport du jury

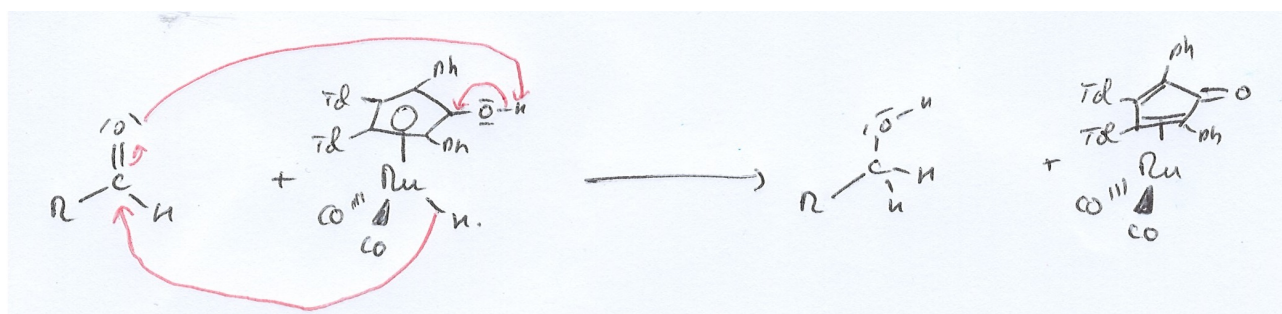
REMARQUE DU PROFESSEUR : Attention à ne pas écrire avec R, car on demande avec le benzaldéhyde.

Q.31. Indiquer le rôle du complexe de Shvo [2-Ru] dans le cycle catalytique.

Solution : C'est le précurseur de catalyseur.

Q.32. Le passage de l'aldéhyde à l'alcool se fait lors de l'acte élémentaire de constante de vitesse k_3 . Proposer un mécanisme pour rendre compte de cet acte élémentaire.

Solution : Le H lié au ruthénium vient attaquer le carbone, et l'oxygène va chercher le H du cycle à 5. (Justification à la question d'après)



Rapport du jury

Beaucoup de candidats ne font pas intervenir le complexe de ruthénium (dont c'est justement le rôle de catalyser cette réaction), mais plutôt le dihydrogène ce qui conduit à des mécanismes sans aucun sens.

Q.33. Montrer en le justifiant que les deux hydrogènes intervenant dans cet acte élémentaire n'ont pas la même réactivité.

Solution : On a $\chi_H > \chi_{Ru}$ donc cet hydrogène est nucléophile (présence d'une charge δ^-).
Le H du cycle à 5 est bien sûr électrophile car lié à un oxygène.

Q.34. Expliquer en quoi le passage par **[1-Ru(H₂)]** augmente la vitesse d'hydrogénation d'un aldéhyde en présence de dihydrogène.

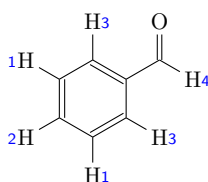
Solution : Principe du catalyseur : Abaisse l'énergie d'activation de la réaction.
De plus, en lien avec la question d'avant, dans le dihydrogène, les deux H ont la même réactivité car ils sont équivalents, donc la réaction se fait moins bien qu'en présence du catalyseur.

Q.35. En déduire le double rôle du propan-2-ol lors de la synthèse du complexe de Shvo.

Solution : Le propan-2-ol sert à synthétiser le complexe de Shvo, donc c'est un réactif (cf figure ??) : c'est à la fois un donneur d'hydruure, et un donneur de proton.

Q.36. Attribuer, en le justifiant, les signaux A', B', C' et D' aux différents hydrogènes du benzaldéhyde.

Solution : Attribution :



Présence d'un plan de symétrie dans la molécule, donc on a les H « en face » qui sont équivalents.

Numérotation	1	2	3	4
Intégration	2	1	2	1
Multiplicité	n°2 et n°3 : doublet de doublet $\simeq$ triplet (car relativement équivalents)	n°1 : triplet	n°1 : doublet	aucun : singulet
Déplacement chimique	moins déblindé que 3 car plus loin de l'aldéhyde	<i>pas nécessaire</i>	plus déblindé que n°1 car plus proche de l'aldéhyde	très grand (vers 9-10) typique d'un H d'aldéhyde
Attribution	A'	B'	C'	D'

Q.37. Le signal **B'** est en fait un signal correspondant à un triplet de triplets. Proposer une explication, sachant que dans le cas du cycle benzénique on observe aussi des couplages au second ordre.

Solution : Vu que l'on observe des couplages du second ordre, le H en para (n°2) résonne avec les 2H en méta (n°1) comme avant mais aussi avec les 2H en para (n°3) : on a bien un triplet de triplet.

Q.38. Proposer, en le justifiant, lequel des signaux précédents serait intéressant à suivre lors de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde. En corollaire, indiquer au moins un signal nouveau attendu pour le produit et sa zone approximative d'apparition.

Solution : On devrait suivre le signal **D'** car il va passer de 1H à 2H et diminuer en déplacement chimique. De plus, on verra apparaître le signal du proton de l'alcool. Il apparaîtra entre 0 et 5 ppm (cf données).

Q.39. Exprimer la constante d'équilibre K en fonction de k_1 , k_2 , k_{-1} et k_{-2} , puis donner l'expression de k_2/k_{-1} . Estimer ce rapport en utilisant les données reportées dans le tableau ??.

Solution : Remarque : Par souci de simplicité, on notera $[1\text{-Ru}]$ la concentration en **[1-Ru]**, qui serait normalement notée **[[1-Ru]]**.

A l'équilibre dans (1), on a :

$$v_1 = v_{-1} \quad \Leftrightarrow \quad k_1[2\text{-Ru}] = k_{-1}[1\text{-Ru}(\text{H}_2)][1\text{-Ru}]$$

A l'équilibre dans (2), on a :

$$v_2 = v_{-2} \quad \Leftrightarrow \quad k_2[1\text{-Ru}][\text{H}_2] = k_{-2}[1\text{-Ru}(\text{H}_2)]$$

Or, vu que $K = \frac{[1\text{-Ru}(\text{H}_2)]^2}{[2\text{-Ru}][\text{H}_2]}$, on a en faisant la multiplication des deux expressions trouvées à l'équilibre (ou en isolant $[1\text{-Ru}]$) :

$$K = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{K k_{-2}}{k_1} = 0.15$$

Q.40. En s'appuyant sur la figure ??, analyser l'évolution des concentrations en **[2-Ru]** et **[1-Ru(H₂)]**.

Solution : On observe deux régimes dans le graphique : pour $t < 30$ minutes, et $t > 30$ minutes.

— Pour $t < 30$ minutes :

Le benzaldéhyde est consommé, donc la concentration en **[2-Ru]** reste constante autour de 0.004 mol/L. Il en est de même pour **[1-Ru(H₂)]**, sauf que la concentration est quasi-nulle, ce qui montre bien que c'est un catalyseur.

— Pour $t > 30$ minutes :

Une fois le benzaldéhyde consommé, la réaction (1) + (2) se fait, et on observe bien une augmentation de la concentration de **[1-Ru(H₂)]**, et une diminution de celle de **[2-Ru]**.

Q.41. La concentration de **[1-Ru(H₂)]** à $t = 0$ n'est pas nulle en raison de l'équilibre de dissociation de **[2-Ru]**. Déterminer la concentration initiale de **[1-Ru(H₂)]** en utilisant les données et la loi cinétique de consommation du benzaldéhyde dans l'acte élémentaire décrit à la question **Q.32**.

Solution : On serait tenté d'utiliser la constante d'équilibre entre **[2-Ru]** et **[1-Ru(H₂)]** mais, ceci donne une valeur aux environs des 1 mol/L, ce qui n'est pas conforme à la figure ?? (et à la concentration initiale en **[2-Ru]**).

Ainsi, on va utiliser v_3 comme aussi indiqué dans le sujet :

$$v_3(t=0) = k_3 \times [\text{Ph-CHO}]_0 \times [1\text{-Ru}(\text{H}_2)]_0 \Leftrightarrow [1\text{-Ru}(\text{H}_2)]_0 = \frac{v_3(t=0)}{k_3 C_0} = 8.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Q.42. Exprimer, puis déterminer la valeur de v_1 , vitesse initiale de disparition de **[2-Ru]**.

Solution : On a : $v_1 = -\frac{d[2\text{-Ru}]}{dt}(t=0)$

Or $[2\text{-Ru}] = \frac{[1\text{-Ru}(\text{H}_2)]^2}{K[\text{H}_2]}$ avec K et $[\text{H}_2]$ constants.

Ainsi :

$$\begin{aligned}
 v_1 &= -\frac{d\left[\frac{[1\text{-Ru}(\text{H}_2)]^2}{K[\text{H}_2]}\right]}{dt} \\
 &= -\frac{1}{K[\text{H}_2]} \frac{d[1\text{-Ru}(\text{H}_2)]^2}{dt}(t=0) && \text{car } K \text{ et } [\text{H}_2] \text{ sont constants} \\
 &= -\frac{2 \times [1\text{-Ru}(\text{H}_2)]_0}{K[\text{H}_2]} \frac{d[1\text{-Ru}(\text{H}_2)]}{dt}(t=0) && \text{par expression d'une dérivée} \\
 \text{Or : } v_3 &= -\frac{d[1\text{-Ru}(\text{H}_2)]}{dt}(t=0) \\
 \text{Finalement : } v_1 &= \frac{2 \times [1\text{-Ru}(\text{H}_2)]_0 \times v_3}{K \times [\text{H}_2]} \\
 &= 2.16 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

Q.43. Exprimer le nombre N de tours de cycles réalisés pour chaque dissociation de **[2-Ru]**, en fonction de v_1 et v_3 . Déterminer la valeur de N et commenter.

Solution : En supposant que la vitesse reste constante au cours de la réaction (ce qui est prouvé question 12), on peut alors dire que $N = v_3/v_1 \approx 4 \times 10^5$. C'est quand même beaucoup.

Justification : Pendant dt , on a $v_1 \times dt$ de moles de **[2-Ru]** dissociées et $v_3 \times dt$ moles de benzaldéhyde ayant réagi.

Q.44. La figure 1 montre l'évolution de $\ln[\text{PhCHO}]$ en fonction du temps. Le graphe semble indiquer deux régimes. Montrer que la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde admet un ordre partiel par rapport au benzaldéhyde en début de réaction et déterminer cet ordre partiel. Proposer une méthode permettant d'avoir accès à l'ordre partiel par rapport à H_2 .

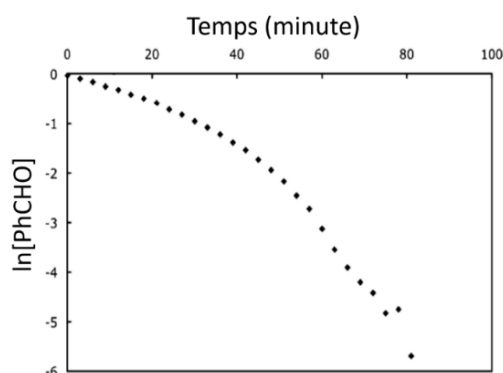


FIGURE 1 – Évolution de $\ln[\text{PhCHO}]$ en fonction du temps (points expérimentaux)

Solution : On observe deux portions de droite, ce qui montre bien les deux régimes.

Vu qu'au début, on a $\ln([\text{PhCHO}])$ en fonction de t qui est une droite, alors l'ordre partiel est de 1.

Pour avoir accès à l'ordre partiel de H_2 :

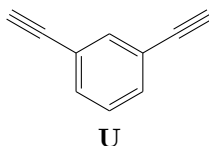
On garde toujours cet excès en dihydrogène (méthode d'Ostwald), mais on change cette concentration. Alors, en mesurant le temps de demi-réaction de chaque réaction, on aura un lien entre $t_{1/2}$ et $[\text{H}_2]^\alpha$, où α est l'ordre partiel en dihydrogène.

Vu que la réaction est d'ordre 1 en benzaldéhyde, on a $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k \times [\text{H}_2]^\alpha}$

A.IV Tétracyclones et membranes polyphénylènes échangeuses de protons

Q.45. En s'appuyant sur l'étude faite en partie **A.II.**, donner la structure du composé **U** qui réagit sur la bis-tétracyclone **T** pour former le polymère **V**.

Solution : On a un ajout d'un cycle par rapport à **T** et il doit se lier aux deux tétracyclones.



Q.46. Sachant que la masse molaire du motif vaut $1080 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, estimer la valeur de la capacité d'échange ionique théorique CEI_{th} de la membrane MW.

Solution : On a 4 groupes $-\text{SO}_3\text{H}$ par motif, donc on a :

$$\text{CEI}_{th} = \frac{4}{1080} = 4 \times 9.25 \times 10^{-4} = 3.7 \times 10^{-3} \text{ mol}(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{g}^{-1}$$

Q.47. À partir de la définition de la concentration d'échange ionique, exprimer la CEI_{exp} en fonction des données du titrage acido-basique et de la masse de membrane sèche.

Solution :

$$\text{CEI}_{exp} = \frac{N_{\text{SO}_3\text{H}}}{M_{\text{motif}}} = \frac{N_{\text{SO}_3\text{H}} \times n}{M_{\text{motif}} \times n} = \frac{N_{\text{H}^+, \text{total}}}{M_{\text{polymère}}} = \frac{n_{\text{H}^+, \text{total}}}{m_{\text{polymère}}} = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{eq}}{\rho \times aae}$$

Explication : n est le nombre de motif par polymère

Pour passer de N/M à n/m , on a divisé par N_A en haut et en bas.

Avec a la longueur du côté du carré ($a = 2 \text{ cm}$) et e l'épaisseur de la membrane.

Q.48. Déterminer la valeur de la capacité d'échange ionique expérimentale CEI_{exp} de la membrane MW et la comparer à la valeur théorique. Commenter.

Solution :

$$\text{CEI}_{exp} = \frac{17.0 \times 10^{-3} \cdot 1.00 \times 10^{-2}}{2 \cdot 2 \cdot 100 \times 10^{-4} \cdot 1.25} = 3.4 \times 10^{-3} \text{ mol}(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{g}^{-1}$$

Attention à bien passer les μm en cm car la masse volumique est en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$!

Q.49. Expliquer pourquoi la membrane est plongée pendant une nuit dans une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium avant de mesurer expérimentalement sa capacité d'échange ionique CEI_{exp} .

Solution : C'est pour être sûr que tous les groupements sulfonates $-\text{SO}_3^-$ de la résine ait capté un ion sodium Na^+ .

Si on ne laissait pas suffisamment longtemps, alors tous les sites ne seraient pas occupés, donc en versant la solution de cations, certains seraient échangés par les ions sodium (ce que l'on veut), mais d'autres se fixeraient sur les sulfonates restants. On aurait ainsi une différence entre le nb de cations sortant et entrant, ce qui perd l'utilité de la résine échangeuse d'ions.

Q.50. En pratique dans les piles à combustible, ces membranes sont utilisées en milieu humide. En s'appuyant sur les informations fournies sur les membranes, proposer une explication.

Solution : Avec la figure 7b, on observe que, lorsque l'humidité relative augmente, alors la conductivité augmente, ce qui est favorable dans ce cas.

Q.51. Donner l'expression de la CEI volumique, c'est-à-dire de la concentration volumique en groupements acide sulfonique, $[\text{SO}_3\text{H}]$, dans le cas d'une membrane humide. Donner sa valeur dans le cas d'une membrane ayant un volume humide double de celui de la membrane sèche.

Solution :

$$\text{CEI}_{\text{vol}} = \frac{[\text{SO}_3\text{H}]}{M_{\text{motif}}}$$

On peut ensuite conclure ? que la membrane humide ayant le double de volume de celui de la sèche, elle a donc $[\text{SO}_3\text{H}]$ deux fois moins grand que la sèche. On a donc :

$$\text{CEI}_{\text{vol,exp,humide}} = \text{CEI}_{\text{vol,exp,sèche}}/2 = \frac{\text{CEI}_{\text{exp (sèche, massique)}}}{2 * a * a * a * e} = 42.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Q.52. Proposer une raison pour laquelle la CEI volumique est plus pertinente comme caractéristique que la CEI massique pour une utilisation comme membrane échangeuse d'ions.

Solution : La CEI volumique est importante car elle va déterminer l'épaisseur de la membrane, ce qui est une donnée cruciale dans l'élaboration d'une pile.

Q.53. Comparer les propriétés de la membrane MW à celles d'une membrane commerciale Nafion® NR211. Conclure.

Solution : La membrane MW a une meilleure capacité d'échange ionique (CEI) que la Nafion NR211 ($3.4 > 0.9$).

B Séparation par électrodéposition d'un mélange d'ions Cu(II), In(III) et Ga(III) obtenu après recyclage de panneaux photovoltaïques

Le CIGS, de l'anglais « Copper Indium Gallium Selenide » (sélénure de cuivre, d'indium et de gallium), est un composé chimique de formule générique $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$. Il s'agit d'un semi-conducteur utilisé pour réaliser des cellules photovoltaïques à couches minces de haute efficacité. Une cellule photovoltaïque, ou cellule solaire, est composée d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la convertit en courant électrique (effet photo-électrique). Les cellules de première génération utilisent le silicium sous forme cristalline comme matériau semi-conducteur. Pour ce faire, le silicium est fondu puis refroidi afin d'obtenir un cristal, découpé ensuite en fines tranches appelées « wafers ». Cette méthode de production est très énergivore. Les cellules solaires à couches minces constituent la seconde génération de technologie photovoltaïque. Dans ce cas, une couche de semiconducteur est directement déposée sur un substrat comme du verre ou du plastique. La production de ce type de cellules est moins coûteuse que celle de première génération car elle consomme moins de matériau semi-conducteur et ne nécessite pas de passer par l'étape de transformation en « wafers ». Parmi les semi-conducteurs utilisés pour la technologie à couches

minces, le CIGS présente l'avantage de pouvoir être déposé sur des surfaces flexibles afin de réaliser des panneaux solaires souples et légers.

Pour assurer les ressources en indium et en gallium, le CIGS doit être recyclé. Le recyclage de ces déchets implique un traitement hydrométallurgique qui comprend la dissolution, la précipitation et l'extraction par solvant pour la séparation des éléments. Après cette séparation, l'électrodéposition peut être utilisée pour la récupération de l'indium, du cuivre et du gallium.

Q.47. Écrire la configuration électronique de l'atome de cuivre dans son état fondamental, selon la règle de Klechkowski. En réalité, la dernière sous-couche s n'est occupée que par un électron. Proposer une explication.

Solution : Par le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkowski, la configuration électronique du cuivre Cu ($Z = 29$) est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$.

L'anomalie $4s^1 3d^{10}$ est justifiée par le caractère stabilisant lié au remplissage de la sous-couche $3d$.

Q.48. Donner les configurations électroniques des ions Cu^+ et Cu^{2+} .

Solution :

— Cu^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^{10}$

— Cu^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^9$

Q.49. La masse molaire atomique du cuivre est égale à 63,546 g/mol. Justifier le fait que cette valeur n'est pas un nombre entier.

Solution : Premièrement la masse des neutrons et des protons sont différents. De plus, l'existence d'isotopes (éléments avec le même nombre de protons mais pas le même nombre de neutrons) conduit à ce que la masse molaire moyenne d'un élément ne soit pas un entier.

On considère d'abord une solution contenant un mélange modèle d'ions Cu^{2+} dans une solution aqueuse d'acide perchlorique HClO_4 de concentration $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La courbe courant-potentiel enregistrée avec une électrode de cuivre (figure 2, courbe en tirets) montre une seule vague de réduction. L'acide perchlorique HClO_4 est un acide fort, et on supposera l'ion perchlorate ClO_4^- non complexant.

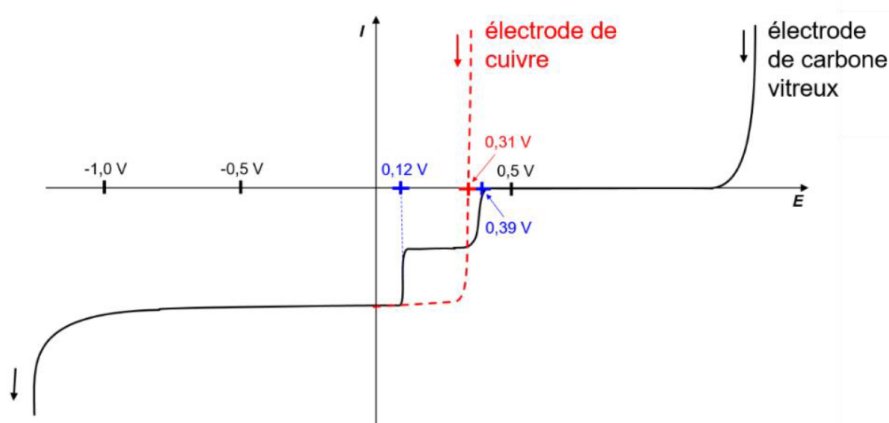


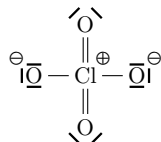
FIGURE 2 – Courbe courant-potentiel en régime stationnaire à 25°C pour Cu(II) en solution aqueuse d'acide perchlorique HClO_4 à 1 mol/L (courbe en tirets, électrode de cuivre) ou en solution aqueuse de HCl à 1 mol/L (courbe en trait plein, électrode de carbone vitreux). Les flèches indiquent le sens du tracé. Le potentiel est mesuré par rapport à l'électrode normale à hydrogène, ENH.

Q.50. Donner une représentation de Lewis de l'ion perchlorate. Indiquer, en le justifiant, la géométrie autour de l'atome de chlore.

Solution :**Rapport du jury**

Rappelons que l'écriture d'une formule de Lewis, qui plus est sur une molécule pas forcément rencontrée auparavant, doit systématiquement commencer par un décompte des électrons de valence.

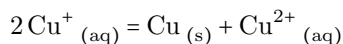
$$NEV = 7 + 6 \times 4 + 1 = 32 \Rightarrow 16 \text{ doublets.}$$



Géométrie tétraédrique (AX₄). Le tétraèdre est régulier à cause de la délocalisation électronique.

Q.51. Montrer que l'ion Cu⁺ n'est pas stable dans la solution aqueuse d'acide perchlorique à 1 mol/L. Écrire l'équation de la réaction correspondante et donner son nom.

Solution : C'est la dismutation de l'ion Cu⁺ :



Montrons que cette réaction est favorisée en présence d'acide perchlorique :

On a :

$$\begin{array}{ll} 2 \text{Cu}^+ = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+} & \Delta_r G_{(a)}^\circ = -RT \ln(K^\circ) \\ \text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}_{(\text{s})} & \Delta_r G_{(b)}^\circ = -\mathcal{F}E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) \\ \text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + e^- & \Delta_r G_{(c)}^\circ = \mathcal{F}E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) \end{array}$$

On a :

$$\begin{aligned} (a) &= (b) + (c) \\ \Delta_r G_{(a)}^\circ &= \Delta_r G_{(b)}^\circ + \Delta_r G_{(c)}^\circ \\ -RT \ln(10) \log(K^\circ) &= \mathcal{F} [E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) - E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu})] \\ \log(K^\circ) &= \frac{1}{\varepsilon} [E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)] \\ &= 5.8 \end{aligned}$$

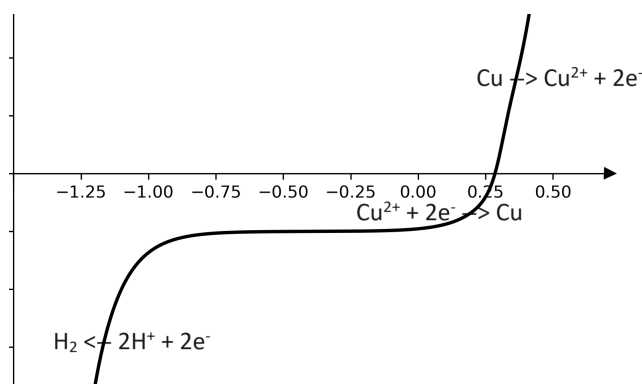
$K^\circ = 10^{5.8} \gg 1$. La réaction de dismutation est favorisée.

Q.52. Indiquer, en le justifiant, si le couple Cu²⁺/Cu est rapide ou lent sur électrode de cuivre dans la solution aqueuse d'acide perchlorique à 1 mol/L.

Solution : Sur la courbe en rouge pointillés, on a pas de palier à $I = 0$ donc le couple Cu²⁺/Cu est un couple rapide sur électrode de cuivre.

Q.53. Décrire la courbe courant-potentiel observée sur la figure 2 dans la solution aqueuse d'acide perchlorique (courbe en tirets) et écrire les réactions électrochimiques associées aux différentes parties de la courbe.

Solution : Attention ! On nous demande les « réactions électrochimiques », d'où le fait d'écrire les réactions avec les électrons.



Q.54. En déduire la concentration en ions Cu^{2+} dans la solution modèle.

Solution : D'après la relation de Nernst, on a :

$$E(I=0) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT \ln(10)}{2\mathcal{F}} \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{c^\circ}\right)$$

$$\Leftrightarrow [\text{Cu}^{2+}] = c^\circ \times 10^{\frac{2\mathcal{F}}{RT \ln(10)}(E(I=0) - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}))}$$

$$= 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

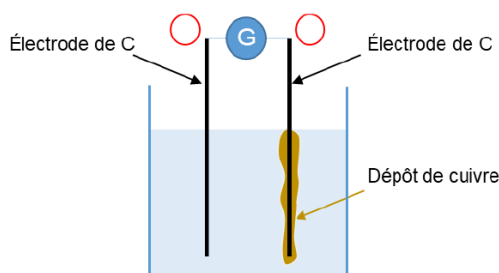
Q.55. Expliquer pourquoi on n'observe pas de palier de diffusion en oxydation sur la courbe courant-potential.

Solution : On observe pas de palier de diffusion en oxydation, car on oxyde le matériau de l'électrode Cu, ainsi, on a pas de limitation de transport de matière, car on en a autant qu'on veut.

La figure 2 présente également la courbe courant-potential d'un mélange d'ions Cu^{2+} dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 mol/L, sur électrode de travail en carbone vitreux (courbe en trait plein). Pour simplifier, on supposera qu'en milieu acide chlorhydrique à 1 mol/L, tout le Cu(II) est sous la forme CuCl^+ et le Cu(I) sous la forme CuCl_2^- .

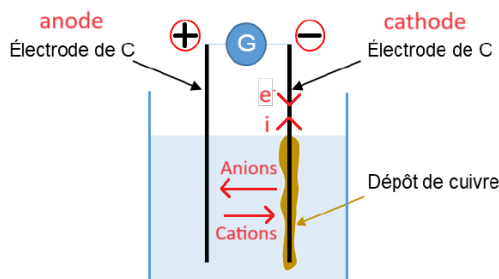
L'étude porte ici sur l'électrodéposition du cuivre à partir de la solution d'ions Cu^{2+} en milieu acide chlorhydrique.

Q.56. Reproduire sur la copie le schéma suivant d'un montage d'électrolyse d'une solution d'ions Cu^{2+} en solution aqueuse d'acide chlorhydrique, en indiquant :



- les pôles du générateur,
- le nom des électrodes,
- le sens de circulation du courant dans le circuit,
- la nature et le sens de déplacement des porteurs de charge lors de l'électrolyse.

Solution :



L'équation de la réaction d'oxydo-réduction modélisant la transformation se déroulant lors de l'électrolyse, si la tension entre les électrodes est suffisante, s'écrit :



Q.57. Déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K puis exprimer, sans la calculer, la constante d'équilibre associée. Indiquer si la réaction est favorisée ou non, et commenter.

Solution : Par la loi de Hess :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ(\text{Cu}) + \Delta_f G^\circ(\text{Cl}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{CuCl}^+) - \Delta_f G^\circ(\text{Cl}^-) \\ &= -\Delta_f G^\circ(\text{CuCl}^+) - \Delta_f G^\circ(\text{Cl}^-) \\ &= 201.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\text{Cl}_{2(\text{g})}$ et $\text{Cu}_{(\text{s})}$ sont dans leur état standard de référence donc leur enthalpie libre de formation est nulle.

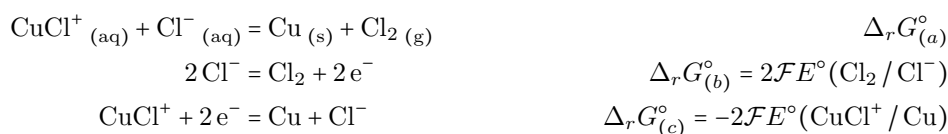
$K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \ll 1$. Cette réaction n'est pas du tout favorisée, normal c'est une électrolyse, il faut apporter de l'énergie pour faire cette réaction.

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Ces notions d'enthalpie libre de formation, en plus d'être hors-programme, sont très désuètes.

Q.58. En déduire une expression du potentiel standard du couple $\text{CuCl}^+ / \text{Cu}$. Estimer sa valeur.

Solution :



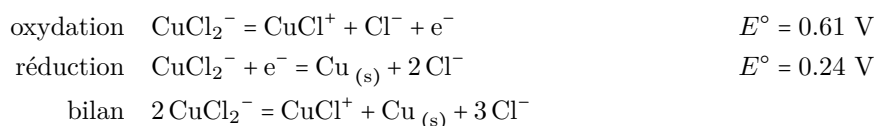
On a :

$$\begin{aligned}
 (c) &= (a) - (b) \\
 \Leftrightarrow -2\mathcal{F}E^\circ(\text{CuCl}^+/\text{Cu}) &= \Delta_r G_{(a)}^\circ - 2\mathcal{F}E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) \\
 \Leftrightarrow E^\circ(\text{CuCl}^+/\text{Cu}) &= E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \frac{\Delta_r G_{(a)}^\circ}{2\mathcal{F}} \\
 &= 1.36 - \frac{201.0 \times 10^3}{2 \times 10^5} \\
 &= 1.36 - 1.00 = 0.36 \text{ V}
 \end{aligned}$$

Q.59. La courbe courant-potentiel mesurée montre deux vagues successives en milieu acide chlorhydrique, alors qu'en milieu HClO_4 il n'y a qu'une seule vague. Expliquer cette différence en s'appuyant sur la question **Q.51**.

Solution : En milieu HClO_4 le cuivre (I) est instable, comme montré à la question **Q.51**. Qu'en est-il pour le milieu acide chlorhydrique ?

La réaction de dismutation serait alors :



La réaction ne respecte alors plus la règle du gamma, la réaction de dismutation ne se fait plus. Ainsi, le cuivre (I) est stable en milieu acide chlorhydrique.

Là vient toute la subtilité des deux prochaines questions ! Comme on trace des potentiels les plus hauts vers les potentiels les plus bas, la première réduction, qui est la réduction des ions cuivre (II) en ions cuivre (I), produit des ions cuivre (I), qui sont ensuite réduits en ions cuivre (0).

On a ce que l'on appelle des vagues successives pour la réduction des ions cuivre (II).

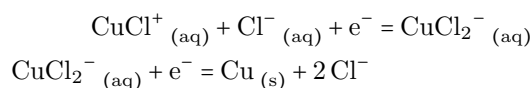
Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : C'est vraiment très méchant !

Q.60. Écrire les équations des réactions électrochimiques ayant lieu à la cathode de carbone vitreux pour un potentiel imposé de $-0,30 \text{ V/ENH}$.

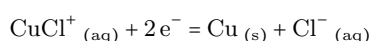
Solution : Comme dit précédemment, on a les deux réductions successives du cuivre (II) : la première est celle des ions cuivre (II) en cuivre (I) à 0.39 V , puis la réduction des ions cuivre (I) en ions cuivre (0) à 0.12 V .

Ainsi, les deux équations sont :



Remarque

La réduction des ions cuivre (II) en cuivre (0) selon l'équation :



ne convient pas car :

- Cette équation est bien celle qui se fait (AU GLOBAL) à -0.30 V/ENH , mais on demandait deux équations.
- Et ce n'est pas la « deuxième » équation, car il y a 2 électrons impliqués donc le saut serait deux fois plus

grand que le premier.

Q.61. Écrire les équations des deux réactions électrochimiques pouvant avoir lieu à l'anode lors de l'électrolyse.

Solution :

- Oxydation de l'eau : $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 4\text{e}^-$
- Oxydation des ions chlorure : $2\text{Cl}^-_{(aq)} = \text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}^-$ (certes on ne la voit pas sur la figure 2, mais elle est possible si on applique un potentiel suffisamment grand (*et on nous demandait deux équations*))

Attention ! On a pas l'oxydation du cuivre solide car on en a pas (ni du cuivre (I)).

On va s'intéresser par la suite à une solution électrolytique contenant un mélange d'ions Cu(II), In(III) et Ga(III) en milieu acide chlorhydrique à 1 mol/L, obtenu lors du recyclage de panneaux photovoltaïques, après les étapes de dissolution, précipitation et extraction. Le cuivre est d'abord récupéré par électrolyse en utilisant une cathode en carbone vitreux avec un potentiel imposé de -0,30 V/ENH. Après avoir récupéré le cuivre et nettoyé la cathode, une seconde électrolyse avec un potentiel appliqué de -0,90 V/ENH permet d'obtenir l'indium. L'électrolyse des ions gallium n'est pas possible dans ce milieu.

On considérera que les contre-ions des ions métalliques sont des ions chlorures Cl^- et que les formes majoritaires de In(III) et de Ga(III) sont, respectivement, InCl_4^- et GaCl_4^- .

Q.62. Donner deux raisons pour lesquelles on ajoute de l'acide chlorhydrique HCl dans le mélange Cu(II), In(III) et Ga(III) issu du recyclage, avant de démarrer l'électrolyse.

Solution :

- Moduler les propriétés oxydo-réductrices (modifier les valeurs de E°) pour écarter les vagues de réduction et obtenir sélectivement un métal sur l'électrode
- Éviter des précipitations d'hydroxydes en travaillant en milieu acide
- Augmenter la conductivité de l'électrolyte pour abaisser la chute ohmique.

La courbe courant-potentiel mesurée avant la première électrolyse (celle de Cu(II)), pour le mélange d'ions Cu(II), In(III) et Ga(III) issu du recyclage, est donnée sur la figure 3. On n'observe pas d'intermédiaires In(II) ou In(I) lors de la réduction de In(III). Le couple Ga(III)/Ga est lent avec une surtension cathodique importante sur carbone vitreux et n'est pas observé. La concentration en Cu(II) est celle déterminée à la question **Q.54**.

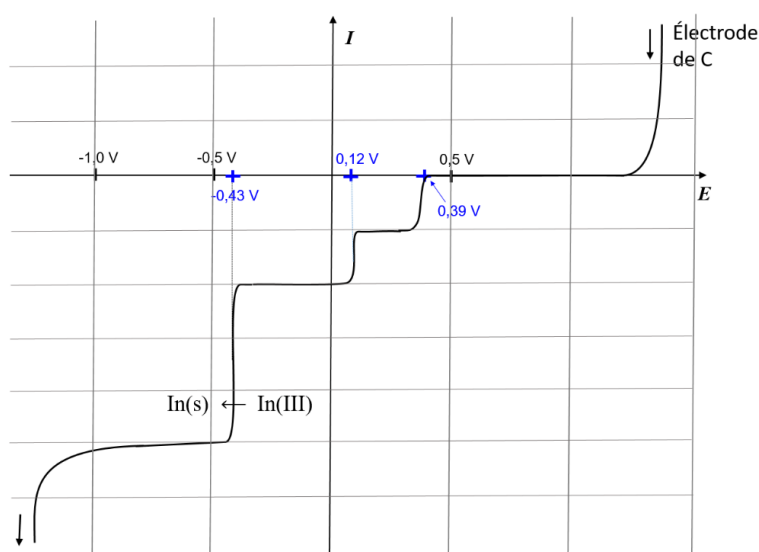
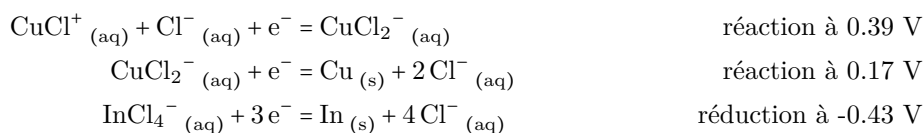


FIGURE 3 – Courbe courant-potentiel sur électrode de carbone vitreux pour un mélange d'ions Cu(II), In(III) et Ga(III) en milieu acide chlorhydrique à 1 mol/L, enregistrée avant la première électrolyse.

Q.63. Écrire les équations des réactions électrochimiques qui se déroulent à la cathode de carbone vitreux pour un potentiel imposé de $-0,90 \text{ V/ENH}$.

Solution : A la cathode, on observe 3 sauts donc il y a trois réductions :



Q.64. Par une résolution graphique, exprimer la concentration initiale de In(III) en fonction de celle de Cu(II) , en supposant que tous les coefficients de diffusion sont identiques.

Solution : La hauteur des sauts dépend de la concentration en oxydant mais aussi du nombre d'électrons échangés.

- Pour l'indium, on a une hauteur de 3 carreaux et 3 électrons échangés
- Pour le cuivre, on a une hauteur de 1 carreau et 1 électron échangé

Les concentrations en indium et en cuivre sont donc égales. Et la concentration en cuivre, déterminée à la question **Q.54**, est de 0.1 mol/L .

La figure 4 montre l'évolution temporelle du courant cathodique d'électrolyse pour une tension imposée de $-0,30 \text{ V/ENH}$ (Figure 4a). Le cuivre se dépose à la surface de la cathode sous forme de fragiles dendrites (Figure 4b).

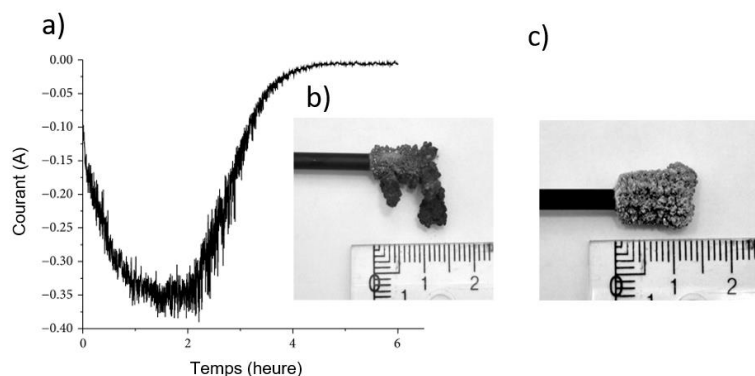


FIGURE 4 – Séparation électrochimique du Cu(II) et de In(III) du mélange Cu(II) , In(III) , Ga(III) : a) courant traversant le circuit en fonction du temps au cours de l'électrolyse pour un potentiel imposé à la cathode de $E = -0.30 \text{ V/ENH}$. b) Photo du dépôt de cuivre sur l'électrode de carbone vitreux. c) Photo du dépôt d'indium sur l'électrode de carbone vitreux après électrolyse à un potentiel imposé de $E = -0.90 \text{ V/ENH}$.

Q.65. Expliquer pourquoi l'intensité du courant mesuré au cours de l'électrolyse devient nulle à partir d'une certaine durée (4a).

Solution : L'intensité devient nulle car on a plus de Cu^{2+} à consommer ; la tension imposée pour l'électrolyse n'est alors plus suffisante pour qu'une électrolyse se passe.

Lors de l'électrolyse à potentiel imposé à la cathode égal à $-0,30 \text{ V/ENH}$, on obtient une masse de cuivre m_{Cu} déposée sur l'électrode de $0,29 \text{ g}$. Par intégration de la courbe $I = f(t)$, la quantité d'électricité mesurée Q vaut 1000 C avec un rendement faradique de 91% .

Q.66. Donner la définition du rendement faradique de cette électrolyse et l'exprimer en fonction de n , $\mathcal{F}$, Q , m_{Cu} et M_{Cu} , où n est le nombre d'électrons échangés, $\mathcal{F}$ la constante de Faraday, m_{Cu} la masse de cuivre déposée, M_{Cu} la masse molaire atomique du cuivre.

Solution : Le rendement faradique est le rapport entre l'intensité utile à la réaction sur l'intensité totale fournie.

$$\rho = \frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{tot}}} = \frac{Q_{\text{Cu}}}{Q} = \frac{n_{e^-} \times \mathcal{F}}{Q} = \frac{n \times n_{\text{Cu}} \times \mathcal{F}}{Q} = \frac{n \times m_{\text{Cu}} \times \mathcal{F}}{Q \times M_{\text{Cu}}}$$

À partir de la solution issue de la première électrolyse, une seconde électrolyse au potentiel imposé à la cathode de $-0,90 \text{ V}$ est menée avec l'électrode de carbone vitreux nettoyée. L'indium se dépose sur la cathode (Figure 4c). On obtient une masse d'indium m_{In} de $0,46 \text{ g}$ à partir d'un mélange de volume 50 mL et de concentration initiale $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions In(III) .

Q.67. Exprimer, puis calculer le rendement électrochimique pour l'électrolyse de l' In(III) dans le mélange. Proposer une raison pouvant expliquer que ce rendement électrochimique est inférieur à 100% . Le raisonnement pourra s'appuyer entre autres sur la figure 4c.

Solution :

$$r = \frac{n_{\text{récupéré}}}{n_{\text{ini}}} = \frac{m_{\text{In}}}{M_{\text{In}} \times C_{\text{In}} \times V_{\text{tot}}} = \frac{0,46}{114 \times 0,05 \times 0,1} = \frac{0,46}{0,57} = 0,81$$

Le rendement est inférieur à 1 car :

- D'après la figure 4c, on peut imaginer qu'une partie de l'indium formé se détache de l'électrode, ce qui tend à abaisser la masse pesée par rapport à la masse produite.
- De plus, peut-être que juste le temps est trop court pour convertir tout l'indium.
- On ne peut pas créer de l'indium. (tout simplement)

Remarque

Cependant, il aurait pu être supérieur à 1 sans révolutionner les lois de la chimie, car on observe sur la figure 4c un dépôt avec beaucoup de creux et donc de bulles qui auraient pu renfermer de l'eau ou du gaz, donc qui augmenterait la masse d'indium récupérée.

Q.68. La figure 3 montre la courbe courant-potentiel avant la première électrolyse, c'est-à-dire enregistrée à $x = 0$ où x est le taux d'avancement de la première électrolyse ($x = \frac{n_{\text{Cu(II)}}^{t=0} - n_{\text{Cu(II)}}^t}{n_{\text{Cu(II)}}^{t=0}}$). Recopier l'allure de cette courbe sur la copie et rajouter sur ce graphe l'allure des courbes courant-potentiel attendues au cours de la première électrolyse pour deux valeurs du taux d'avancement, $x = 0,5$ et $x = 1$.

Solution : Faire un graphe !

Explication :

- Lorsque $x = 0,5$: on a la moitié des ions cuivre (II) qui ont été consommé, donc la hauteur des deux paliers dûs au cuivre est divisée par deux (Attention, pas celui de l'indium).
- Lorsque $x = 1$: on a plus de cuivre (II) donc on a plus les sauts dûs au cuivre, il ne reste que le saut dû à l'indium (et les murs du solvant, bien sûr).

Pour pouvoir électrolyser le Ga(III) , on change d'électrolyte-support et de pH. On se place en solution aqueuse de NaClO_4 à $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de HClO_4 à $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et on mesure dans un premier temps la courbe courant-potentiel en régime stationnaire d'une solution ne contenant que des ions Ga^{3+} à la concentration $c = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On ajoute un excès de thiocyanate de sodium NaSCN ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) qui conduit à la formation du complexe Ga(SCN)_2^+ , puis on retrace une nouvelle courbe courant-potentiel (Figure 5). Les parties correspondant aux courants positifs des courbes sont liées à la méthode de mesure et ne seront pas prises en compte dans l'étude.

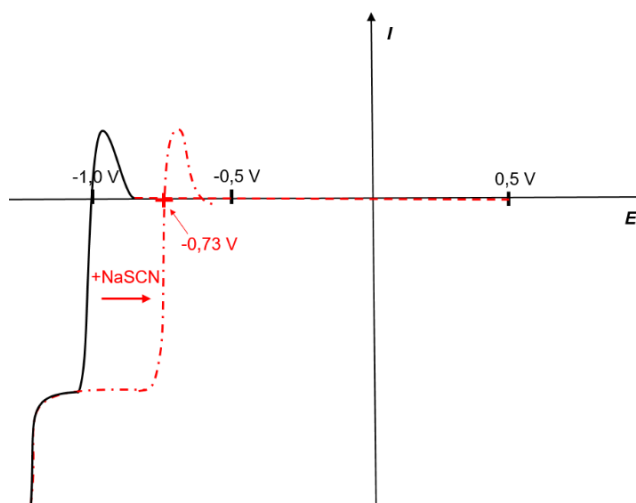


FIGURE 5 – Courbe courant-potentiel en régime stationnaire pour une solution de Ga(III) de concentration 0,001 mol/L en solution aqueuse de NaClO_4 à 4 mol/L et de HClO_4 à 0.02 mol/L. La courbe courant-potentiel en trait plein correspond à la solution de Ga^{3+} avant l'ajout du thiocyanate de sodium NaSCN ; la courbe en tirets pointillés correspond à l'enregistrement après ajout d'un excès de thiocyanate de sodium (2 mol/L). Remarque : l'échelle prise pour l'axe du courant n'est pas la même que celle des figures précédentes.

Q.69. Écrire les équations des réactions électrochimiques de réduction du Ga(III) en Ga(s) en l'absence et en présence d'ions thiocyanate SCN^- .

Solution : Les équations sont :

- en l'absence de SCN^- : $\text{Ga}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- = \text{Ga}_{(\text{s})}$;
- en présence de SCN^- : $\text{Ga}(\text{SCN})_2^+_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- = \text{Ga}_{(\text{s})} + 2\text{SCN}^-_{(\text{aq})}$

Q.70. Exprimer, puis déterminer la valeur du potentiel standard du couple $\text{Ga}(\text{SCN})_2^+ / \text{Ga}_{(\text{s})}$.

Solution :

$$\begin{array}{ll}
 \text{Ga}^{3+} + 2\text{SCN}^- = \text{Ga}(\text{SCN})_2^+ & (1) \quad \Delta_r G_1^\circ = -RT \ln(\beta_2) \\
 \text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Ga}_{(\text{s})} & (2) \quad \Delta_r G_2^\circ = -3\mathcal{F}E^\circ(\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}_{(\text{s})}) \\
 \text{Ga}(\text{SCN})_2^+ + 3\text{e}^- = \text{Ga}_{(\text{s})} + 2\text{SCN}^- & (3) \quad \Delta_r G_3^\circ = -3\mathcal{F}E^\circ(\text{Ga}(\text{SCN})_2^+/\text{Ga}_{(\text{s})})
 \end{array}$$

On a :

$$\begin{aligned}
 (3) &= (2) - (1) \\
 \Delta_r G_3^\circ &= \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_1^\circ \\
 \Leftrightarrow -3\mathcal{F}E^\circ(\text{Ga}(\text{SCN})_2^+/\text{Ga}_{(\text{s})}) &= -3\mathcal{F}E^\circ(\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}_{(\text{s})}) + RT \ln(\beta_2) \\
 \Leftrightarrow E^\circ(\text{Ga}(\text{SCN})_2^+/\text{Ga}_{(\text{s})}) &= E^\circ(\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}_{(\text{s})}) - \frac{RT \ln(10)}{3\mathcal{F}} \log(\beta_2) \\
 \Leftrightarrow E^\circ(\text{Ga}(\text{SCN})_2^+/\text{Ga}_{(\text{s})}) &= -0.66 \text{ V}
 \end{aligned}$$

Q.71. Indiquer les conditions de potentiel à imposer à la cathode pour réaliser l'électrodéposition de gallium en présence de thiocyanate de sodium.

Solution : Il faut que le potentiel soit situé entre 0.73 et -1.1 V pour pouvoir réduire $\text{Ga}(\text{SCN})_2^+$ en Ga. C'est là où il y a le palier de réduction de $\text{Ga}(\text{SCN})_2^+$.

Q.72. Conclure sur l'intérêt d'ajouter des ions thiocyanate dans le milieu pour l'électrodéposition du gallium.

Solution : Je vois deux avantages en s'appuyant sur la figure 5 :

- réduire la tension à apporter pour déposer le gallium solide en décalant le palier vers la droite (*argument principal*)
 - augmentation du rendement faradique car on peut se situer « moins proche » de la réduction de l'eau. (argument minoritaire).
-