

PSI/PSI 2015 - 2016*
DM CHIMIE N°2 - A propos du Cobalt (E3A PSI - Extrait)
A rendre le 16-10-2015

Données nécessaires à la résolution de ce problème :

- Potentiels standard à 298 K :

Couple	Co ²⁺ /Co	H ⁺ /H _{2(g)}	O _{2(g)} /H ₂ O	Cu ²⁺ /Cu	Fe ²⁺ /Fe
E° (V)	- 0.29	0	1.23	0.34	- 0.44

- F = 96500 C/mol
- Surtensions aux électrodes :
 $\eta_A(\text{H}_2\text{O})_{\text{graphite}} = + 0.7 \text{ V}$; $\eta_C(\text{H}_2(\text{g}))_{\text{Al}} = - 0.4 \text{ V}$; $\eta_C(\text{Co})_{\text{Al}} = - 0.1 \text{ V}$; $\eta_C(\text{Co})_{\text{Fe}} = - 0.15 \text{ V}$
- Numéros atomiques :
Co = 27 ; N = 7 ; H = 1
- Masses molaires en g/mol :
H = 1.0 ; O = 16.0 ; S = 32.1 ; Co = 58.9

A/ ETUDE STRUCTURALE

1. Donner la configuration électronique des éléments Cobalt et Azote.
Justifier la stabilité de l'ion Co²⁺.
2. Donner la structure de Lewis de la molécule d'ammoniac en faisant apparaître tous les doublets liants et non liants. Justifier son caractère complexant ; son caractère basique.
3. Dessiner cette molécule dans l'espace en justifiant sa géométrie et donner un ordre de grandeur des angles HNH.
4. L'ammoniac donne avec l'ion Co²⁺ un complexe hexacoordonné ; donner sa formule et sa représentation spatiale en justifiant sa géométrie.

Pour les MPSI (et pour les autres en révision) :

http://www.lycee-champollion.fr/IMG/pdf/prevision_de_la_geometrie_des_molecules.pdf

B/ ELECTROLYSE DU SULFATE DE COBALT

La solution à électrolyser renferme de l'acide sulfurique (considéré comme un diacide fort), du sulfate de cobalt et du sulfate de cuivre (qui seront supposés entièrement dissociés).

*Avant de réaliser l'électrolyse proprement dite, le cuivre est éliminé par **cémentation** du cuivre par le fer (opération durant laquelle la solution est chauffée au contact de la poudre de fer sous agitation et contrôle du pH).*

***L'électrolyse** est réalisée dans une cuve en ciment revêtue de PVC, en maintenant une température constante entre une anode (A) en graphite et une cathode (C) en aluminium. Le pH de l'électrolyte est stabilisé à une valeur de 3. Une circulation de l'électrolyte est assurée dans la cuve.*

La solution initiale à électrolyser ne renferme plus d'ions Fe^{2+} et contient $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ à la concentration massique de 50 g.L^{-1} .

Pour simplifier, les calculs de potentiels seront réalisés dans les conditions standard à 25°C , excepté pour les concentrations en H_3O^+ et Co^{2+} qui seront celles de l'électrolyse ($pH = 3$).

B0. Quelle est l'équation bilan traduisant l'opération de cémentation ? En utilisant les données du texte, justifier, par un tracé de courbes courant-tension, la possibilité d'éliminer uniquement les ions du cuivre.

Dans les questions B.1. et B.2., on ne s'intéresse qu'à des considérations thermodynamiques.

B1. Quelles sont les réactions chimiques pouvant apparaître à l'anode, puis à la cathode, sachant que l'intervention de l'ion sulfate n'est pas prise en compte ?

Préciser pour chacune d'elles, la valeur théorique des potentiels d'électrodes (NERNST).

B2. Quelles sont les réactions les plus favorisées thermodynamiquement à l'anode et à la cathode ? Quelle tension minimum faut-il appliquer pour obtenir une électrolyse ? De quelle électrolyse s'agit-il ?

Pour récupérer du cobalt métal, il convient de considérer les aspects cinétiques.

B3. Représenter schématiquement, en tenant compte des surtensions, l'allure des courbes intensité-potentiel correspondantes.

B4. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'électrolyse ; est-elle maintenant sous contrôle thermodynamique ou cinétique ?

La chute ohmique relative aux électrodes et à l'électrolyte s'élève à 1,1 V.

B5. Déterminer la tension minimale de fonctionnement de la cuve d'électrolyse.

L'électrolyse est réalisée sous une tension de 3,5 V avec une intensité de 10 kA, et une densité de courant j de 400 A.m^{-2} .

B6. Calculer la masse théorique de cobalt métal obtenue à l'issue d'un jour d'électrolyse ?

La masse de cobalt réellement obtenue journalièrement s'élève seulement à 256 kg.

B7. Définir puis calculer le rendement faradique. Expliquer, en vous appuyant sur les courbes intensité-potentiel précédemment tracées, pourquoi ce rendement ne peut atteindre 100% .

B8. Déterminer la consommation massique d'énergie, exprimée en kJ.kg^{-1} (énergie nécessaire pour déposer un kilogramme de cobalt).