

Exercice 1 : Electrolyse du sulfate de cobalt (e3a PSI 2012 - extrait)**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

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 Fe²⁺ et contient CoSO₄.7H₂O 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 H₃O⁺ et Co²⁺ 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-potential 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).

Exercice 2 : Procédé à anode soluble (Mines – Ponts PSI – extrait)

Le procédé dit à « anode soluble » permet d'obtenir des métaux d'une très grande pureté. On peut ainsi obtenir de l'or à 999,9/1000.

On admettra que le métal à purifier contient uniquement Au et Ag, et que l'électrolyte est une solution aqueuse contenant : H₂O, H⁺, Cl⁻ et Au³⁺. Les données utiles sont en bas de page.

On considérera que les ions Cl⁻ sont en excès par rapport aux autres espèces dissoutes ; on pourra prendre [Cl⁻] = 1 mol/L pour les AN.

On prendra pH = 0 pour les AN.

Quelles sont les réactions électrochimiques pouvant se produire à la cathode et à l'anode ? En supposant que toutes les réactions électrochimiques sont des systèmes rapides, sauf l'oxydation de l'eau (surtension = 0,5V), tracer (approximativement) les courbes intensité-potentiel pour ces réactions.

On applique une différence de potentiel d'environ 0,6 V. Expliquer le principe et l'intérêt de cette électrolyse et justifier le nom qui lui est donné.

Pour une densité de courant de 600 A.m⁻², on applique une différence de potentiel de 0,64 V. Déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire au raffinage de 1 kg d'or. (On considère que le rendement faradique est de $\rho_f = 0,965$).

Masse molaire : $M(\text{Au}) = 197 \text{ g.mol}^{-1}$

Potentiels standard à 298 K:

$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au(s)}) = 1,50 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

$E^\circ(\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}) = 0,22 \text{ V}$

$\beta([\text{Au}(\text{Cl})_4]^-) = 10^{22}$

$F = 96500 \text{ C/mol}$.