

Raffinage du cuivre métallique

Le cuivre obtenu à partir des minerais contient des impuretés métalliques : fer, zinc et argent. Il faut alors le raffiner, c'est-à-dire éliminer ces impuretés.

On place un échantillon de cuivre impur dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre acidifiée. Ce échantillon constitue une électrode 1 de potentiel E_1 . L'autre électrode 2 de potentiel E_2 est constituée de cuivre déjà purifié. On impose alors une différence de potentiel $U = E_1 - E_2$ (avec $|U| < 0,4 \text{ V}$).

Il apparaît un courant électrique volumique de densité $|j|$ de l'ordre de $300 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. En imposant cette tension U , le cuivre et certain(s) autre(s) métal(aux) de l'électrode 1 sont oxydé(s) et passent en solution. D'autre(s) métal(aux) tombent alors progressivement au fond de la cellule d'électrolyse sous forme métallique et forment des boues solides qui seront séchées et valorisées.

Données :

- Masse molaire atomique : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- Potentiels standard :

$$E_1^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

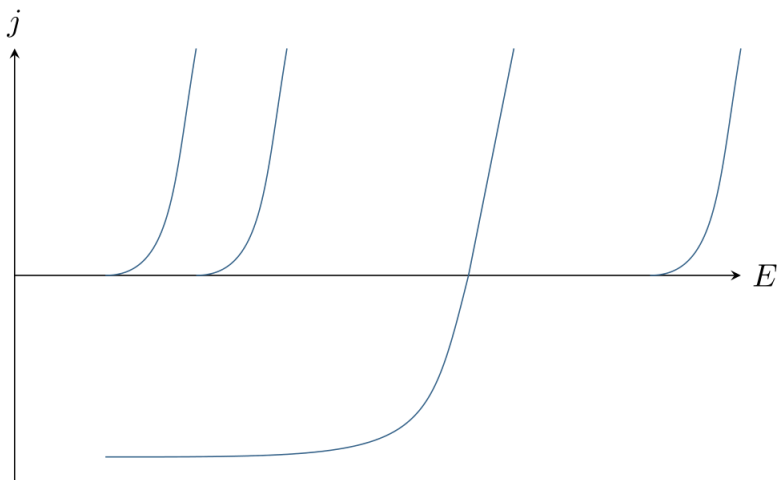
$$E_2^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

$$E_3^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

$$E_4^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$$

- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = \mathcal{N}_a e = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1) Reproduire la figure ci-dessous et renseigner pour chaque courbe la réaction en notation symbolique (Red \rightarrow Ox ou Ox \rightarrow Red) qui se produit. Donner également l'ordre de grandeur des potentiels à courant nul.



2) La tension U est choisie de sorte que seul le cuivre se redépose sur l'électrode 2. L'électrode 1 est-elle une anode ou une cathode ? Préciser le signe de U .

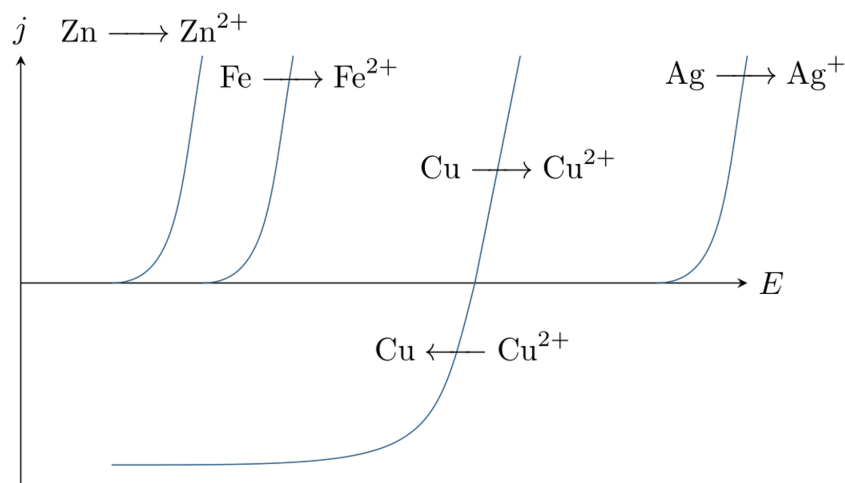
3) À l'issue d'une telle opération, on cherche à récupérer et valoriser le fer, le zinc et l'argent qui étaient contenus dans l'électrode 1. Expliquer pour chacun des trois métaux si on le récupère sous forme métallique ou sous forme oxydée, et si on le récupère dans les boues solides de fond de cuve ou dans la solution électrolytique.

4) Exprimer la masse maximale de cuivre que l'on peut récupérer par heure de fonctionnement et par mètre carré de surface d'électrode.



Correction

1) Le potentiel à courant nul est celui donné par la loi de Nernst : en l'absence d'indication sur les concentrations, on ne peut que dire qu'il est de l'ordre du potentiel standard. Cela permet d'affecter les courbes aux différents couples, sachant que $j > 0$ est associé à une oxydation et respectivement pour $j < 0$.



2) L'énoncé indique que « des métaux de l'électrode 1 sont oxydés », il s'agit donc d'une anode ! Il dit aussi que « du cuivre se redépose à l'électrode 2 », il y a donc une réduction à cette électrode qui est la cathode. Dans une électrolyse, l'anode est l'électrode de plus haut potentiel : on a donc $E_1 > E_2$ donc $U > 0$.

3) On constate qu'il existe un potentiel mixte pour la réaction entre Cu^{2+} et Fe d'une part et Zn d'autre part. L'oxydation de Cu et Zn se fait donc spontanément dès qu'ils sont en contact avec Cu^{2+} , c'est-à-dire dès que les impuretés sont en contact avec la solution : ces métaux sont récupérés sous forme oxydée, dans la solution électrolytique.

En revanche, dans le cas de l'argent, la réaction n'est pas spontanée et ne peut avoir lieu que si la tension imposée entre les électrodes est supérieure à la différence des potentiels standard, soit 0,45 V. Comme l'énoncé indique que $U < 0,4 \text{ V}$, l'électrolyse n'a pas lieu : l'argent est donc récupéré sous forme métallique dans les boues solides.

4) Raisonnons sur une surface $S = 1 \text{ m}^2$ d'électrode pendant une durée $\tau = 1 \text{ h}$. Le courant qui parcourt le système vaut $I = jS$, donc la charge échangée pendant la

durée τ vaut :

$$Q = I\tau = jS\tau$$

Cette charge correspond à une quantité de matière d'électrons échangée :

$$n_e = \frac{Q}{\mathcal{F}} = \frac{jS\tau}{\mathcal{F}}$$

Enfin, d'après l'équation de réaction électrochimique, la purification de 1 mol de cuivre nécessite 2 mol d'électrons, si bien que la quantité de matière de cuivre purifiée vaut :

$$n_{\text{Cu}} = \frac{n_e}{2} = \frac{jS\tau}{2\mathcal{F}}$$

ce qui donne en masse

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}}M_{\text{Cu}} = \frac{jS\tau M_{\text{Cu}}}{2\mathcal{F}} = 360 \text{ g}$$