

**Problème VII :*****Obtention d'or pur***

Le procédé d'amalgame de l'or consiste à broyer finement le minerai puis à le mettre au contact de mercure liquide. L'or est alors dissout et on obtient un amalgame Au-Hg. La fraction molaire de l'or dans l'amalgame est de 0,05. L'amalgame est ensuite chauffé à 630 K, dans une enceinte de volume fixé, afin d'éliminer le mercure, plus volatil que l'or, et obtenir celui-ci à l'état de solide pur, en équilibre avec un gaz composé de vapeur de mercure et d'or, sous une pression de 1 bar.

**I- Obtention d'or issu d'un gisement primaire**

- I-1** Donner l'expression du potentiel chimique d'un solide pur et en mélange de fraction molaire  $x_s$ , sous une pression  $P$  et température  $T$ . Préciser la signification des termes intervenant dans l'expression du potentiel chimique. Même question pour un gaz, considéré comme parfait.
- I-2** Quelle relation a-t-on entre ces deux potentiels dans l'enceinte chauffée à 630 K ? En déduire la pression de vapeur de l'or à 630 K.
- I-3** Evaluer la perte d'or dans la vapeur en calculant :
- a-** La pression de mercure dans l'enceinte à 630 K.
  - b-** Le rapport des nombres de moles d'or et de mercure dans la phase vapeur.
  - c-** Le rapport du nombre de moles d'or évaporé et de celui initialement utilisé.
- I-4** Comment procéder pour « réparer » un bijou en or qui aurait reçu une goutte de mercure ?

**II- Obtention d'or à l'état très dispersé**

Lorsque les paillettes d'or sont trop petites pour être récupérées manuellement, la récupération d'or se fait alors par fusion au plomb, suivie d'une coupellation. Le minerai est mis en contact avec le plomb fondu sous une pression de 1 bar. L'or se dissout dans le plomb liquide et on obtient une solution d'or dans le plomb. La coupellation est alors l'opération consistant à chauffer la solution obtenue dans une coupelle afin d'oxyder le plomb en oxyde de plomb (II)  $PbO$  qui se retrouve adsorbé sur la coupelle. L'or est ainsi obtenu à l'état pur.

- II-1** Donner l'équation-bilan de l'oxydation du plomb (II), rapportée à une mole d'oxyde. L'enthalpie libre standard de cet oxyde vaut  $-188 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 298 K.
- II-2** On suppose que du plomb est laissé à l'air sous une pression de 1 bar et à 298 K.

Problème

- a-* Calculer l'affinité chimique de la réaction d'oxydation de PbO rapportée à une mole d'oxyde à 298 K dans les conditions décrites ci-dessus. Comment évolue le système ?
- b-* Est-ce en accord avec l'observation de plomb solide dans la vie courante ?

### III- Cyanuration de l'or

Les procédés de purification de l'or au mercure et au plomb ayant été progressivement abandonnés, ont été remplacés progressivement par la méthode de cyanuration. L'or est extrait de la roche broyée à l'aide d'une solution aqueuse de cyanure de sodium, oxygénée par un courant d'air. Durant ce traitement, l'or métallique est oxydé en complexes  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  ou  $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ . L'or est ensuite obtenu par réduction de ces complexes par le zinc métallique. On se propose d'étudier ces réactions.

#### III-1 Préliminaires

- a-* Donner la structure électronique de l'or Au. Quels sont les autres métaux appartenant à la colonne de l'or ? Citer une propriété physique commune à ces trois métaux.
- b-* L'or est-il oxydable par une solution d'acide chlorhydrique HCl ? Comment qualifie-t-on ce métal ? L'or est-il oxydable par une solution aqueuse d'acide nitrique ? Ecrire les équations-bilan des réactions correspondantes.
- c-* L'expérience montre que l'or est oxydable par un mélange d'acide nitrique concentré et d'acide chlorhydrique dans les proportions respectives 1/3 et 2/3 ? Quelles sont les deux propriétés de cette solution qui justifient cette oxydation ? Citer les ions responsables de ces deux propriétés.
- d-* Dans cette solution, l'élément or peut être oxydé sous forme d'ions complexes  $\text{AuCl}_2^-$  et  $\text{AuCl}_4^-$ .
- i-* Donner le nom systématique de ces complexes.
- ii-* Montrer, à partir des données, que l'ion  $\text{AuCl}_2^-$  peut se dismuter. Ecrire l'équation-bilan correspondante et en calculer sa constante.
- iii-* Sous quelle forme trouve-t-on l'or après oxydation par le mélange d'acides nitrique et chlorhydrique ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction correspondante.

### III-2 Oxydation du métal or par le dioxygène en présence de cyanure de sodium

Les ions Au(I) et Au(III) peuvent être complexés par les ions cyanure  $\text{CN}^-$ .

- a-* Ecrire la formule de Lewis de l'ion cyanure. Préciser à quelle classe de réactifs il appartient. Donner un exemple de réactivité de l'ion cyanure en chimie organique.
- b-* Donner le diagramme de prédominance de l'élément or au degré d'oxydation (I) sous toutes ses formes en fonction de  $\text{pCN} = -\log\left(\frac{[\text{CN}^-]}{c^\circ}\right)$  avec  $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Même question pour l'élément or au degré d'oxydation (III).

- c-* Le diagramme  $E = f(\text{pCN})$  de l'élément or fourni en annexe, a été établi pour une concentration  $C = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en élément or en solution sous formes d'ions. Le plan  $(E, \text{pCN})$  est partagé en quatre domaines, I, II, III et IV.
- i-* Commenter les expressions : « domaine d'existence », « domaine de prépondérance ». Attribuer à chacune des espèces de l'élément or son domaine.
- ii-* Observe-t-on un domaine pour  $\text{Au}^+$  ? Justifier votre réponse.
- iii-* Déterminer l'équation du segment de droite AB, du segment de droite BC. Vérifier vos calculs à l'aide du graphe.
- d-* Dans le traitement du minerai, on utilise des solutions de cyanure de sodium de concentration  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- i-* Quel est le pH d'une telle solution ?
- ii-* On sature cette solution en dioxygène, par barbotage d'air. Quel est, au pH calculé, le potentiel du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ?
- e-* Lire sur le graphe les potentiels des couples Au(I)/Au et Au(III)/Au(I) pour  $\text{pCN} = 2$ . En déduire la réaction observée lorsque l'or métal est mis en contact avec la solution de cyanure de sodium saturée en dioxygène. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction. Cette réaction est-elle quantitative ? Justifier sans calcul.

### III-3 Réduction de l'ion complexe obtenu au III-2<sup>e</sup> par le métal zinc

**III-3a** L'ion complexe obtenu à la question précédente est réduit en or métal par le zinc. Ecrire l'équation-bilan de la réaction. La réaction est-elle quantitative ? Exploiter les données.

**III-3b** Quelle précaution doit-on prendre avant de traiter la solution obtenue au **III-2e** par le métal zinc ?

**III-3c** Une réaction secondaire a lieu. Quelle est l'équation-bilan de cette réaction ?

**III-3d** Lors d'essai industriel, 1000 L de la solution obtenue au **III-2e** contenant l'ion complexe à la concentration  $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sont évaporés au quart de la valeur initiale, puis traités par le zinc métal. Quelle est la masse minimale de zinc à utiliser pour réaliser cette réduction ? Quelle masse d'or métal obtient-on ?

### III-4 Traitement des effluents

L'eau contenant des ions cyanures est additionnée d'une solution d'hypochlorite de sodium. Les ions cyanures sont oxydés en ions carbonates et en diazote.

Quel est l'intérêt écologique de cette opération ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction en milieu basique.

#### Données à 298 K :

	Au (g)	Au (s)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	366	
$S^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	180,4	47,4

- Avec  $\Delta_f H^\circ$  et  $S^\circ$  enthalpie standard de formation et entropie standard, considérées comme indépendantes de la température.
- $\Delta_f G^\circ(\text{PbO solide}) = -188 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  enthalpie libre standard de formation de PbO.
- Numéro atomique de l'or :  $Z_{\text{Au}} = 79$ .
- Potentiels standard à pH = 0 en volt :

$\text{Au}^+/\text{Au}$	$\text{Au}^{3+}/\text{Au}$	$\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^-/\text{NO}$	$\text{H}^+/\text{H}_2$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$
$E_1^\circ = 1,68$	$E_2^\circ = 1,50$	$E_3^\circ = 1,41$	$E_4^\circ = 1,23$	$E_5^\circ = 0,96$	$E_6^\circ = 0$	$E_7^\circ = -0,76$

## Problème

- Constantes globales de formation des complexes :

$\text{AuCl}_4^-$	$\text{AuCl}_2^-$	$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	$\text{Au}(\text{CN})_4^-$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$
$\log \beta_1 = 22$	$\log \beta_2 = 9$	$\log \beta_3 = 38$	$\log \beta_4 = 56$	$\log \beta_5 = 16,7$

- Constantes d'acidité :

$\text{HCN}/\text{CN}^-$	$\text{HClO}/\text{ClO}^-$	$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$
$\text{pK}_{a1} = 9,2$	$\text{pK}_{a2} = 7,5$	$\text{pK}_e = 10$

- Masse molaire en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :

C	N	O	Na	Au	KJ	Cl	I	Zn
12	14	16	23	197	39	35,5	127	65,4

### Correction :

#### I- Obtention d'or issu d'un gisement primaire

**I-1** L'expression du potentiel chimique d'un solide pur est :

$$\mu_i(T, P, \text{solide}) = \mu_i^{\text{pur}}(T, P^\circ, x_i = 1) + \int_{P^\circ}^P \bar{v}_i \cdot dP \approx \mu_i^{\text{pur}, \circ}(T,)$$

Pour un composé en phase condensée (solide ou liquide),

le terme intégral traduisant l'influence de la pression est négligeable

car le volume molaire d'un constituant en phase condensé est très faible contrairement à celui d'un gaz

L'expression du potentiel chimique d'un solide en mélange de fraction molaire  $x_s$ , sous une pression  $P$  et température  $T$  est :

#### *cas d'un mélange idéal*

$$\mu_s(T, P, x_s, \text{solide}) = \mu_s^{\text{pur}}(T, P, x_s = 1) + R \cdot T \cdot \ln x_s$$

$$\text{et } \mu_s(T, P, x_s, \text{solide}) \approx \mu_s^{\text{pur}, \circ}(T) + R \cdot T \cdot \ln x_s$$

avec  $\mu_s^{\text{pur}, \circ}(T)$  potentiel chimique standard du constituant pur sous la pression  $P^\circ = 1 \text{ bar}$

Lorsque le mélange n'est pas idéal :

#### *cas d'un mélange non idéal*

$$\mu_s(T, P, x_s, \text{solide}) \approx \mu_s^{\text{pur}, \circ}(T) + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_s \cdot x_s)$$

avec  $\gamma_s$  coefficient d'activité du solide

**I-2** L'expression du potentiel chimique d'un gaz, considéré comme parfait est :

$$\mu_i(T, P, \text{gp}) = \mu_i^{\text{pur}}(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^P \bar{v}_i \cdot dP$$

avec le volume molaire du gaz parfait :  $\bar{v}_i = \frac{R \cdot T}{P}$

On en déduit :

$$\mu_i(T, P, \text{gpz}) = \mu_i^{\circ}(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P^\circ}$$

Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits :

$$\mu_i(T, P, gp) = \mu_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_i}{P^\circ} = \mu_i(T, P, gp) + R \cdot T \cdot \ln y_i$$

$$\text{avec } P_i = y_i \cdot P$$

La justification de la relation précédente est :

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P_i} \right)_{T, n_i} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} \cdot \left( \frac{\partial P}{\partial P_i} \right)_{T, n_i}$$

$$\text{avec } \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Pour un mélange idéal de gaz parfaits :

$$V = \left( \sum_i n_i \right) \cdot \frac{R \cdot T}{P} \text{ soit } \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \frac{R \cdot T}{P}$$

$$\text{et } \left( \frac{\partial P}{\partial P_i} \right)_{T, n_i} = \frac{1}{y_i}$$

On en déduit donc :

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P_i} \right)_{T, n_i} = \frac{R \cdot T}{y_i \cdot P} = \frac{R \cdot T}{P_i}$$

**I-3** A l'équilibre, il y a égalité des potentiels chimiques de la vapeur et du solide pour chacun des constituants, soit pour l'or :

$$\mu_{\text{Au}}(T, P, x_s, \text{solide}) \approx \mu_{\text{Au}}^{\text{pur}, \circ}(T, \text{solide}) = \mu_{\text{Au}}(T, P, gp) = \mu_{\text{Au}}^\circ(T, gp) + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_{\text{Au}}}{P^\circ}$$

$$\text{car } x_{\text{Au}}(\text{solide}) = 1$$

$$\text{soit } \mu_{\text{Au}}^{\text{pur}, \circ}(T, \text{solide}) - \mu_{\text{Au}}^\circ(T, gp) \approx R \cdot T \cdot \ln \frac{P_{\text{Au}}}{P^\circ}$$

$$\text{et } \mu_{\text{Au}}^{\text{pur}, \circ}(T, \text{solide}) - \mu_{\text{Au}}^\circ(T, gp) = -\Delta_{\text{sub}}G^\circ(T) = -[\Delta_{\text{sub}}H^\circ - T \cdot \Delta_{\text{sub}}S^\circ]$$

avec  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$  et  $\Delta_{\text{sub}}S^\circ$  enthalpie et entropie standard de sublimation

supposées indépendantes de la température dans l'approximation d'Ellingham

$$\text{d'où } P_{\text{Au}} \approx P^\circ \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{R \cdot T}\right)$$

**Application numérique :**

$$\Delta_{\text{sub}}G^\circ(T) = \Delta_{\text{sub}}H^\circ - T \cdot \Delta_{\text{sub}}S^\circ = 366 \cdot 10^3 - 630 \cdot (180,4 - 47,4) = 282,21 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$P_{\text{Au}} \approx P^\circ \cdot \exp\left(-\frac{282,21 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 630}\right) \approx 4 \cdot 10^{-24} \text{ bar}$$

La pression en or est extrêmement faible !

**I-4a** La pression totale est la somme des pressions partielles en or et mercure :

$$P = P_{\text{Au}} + P_{\text{Hg}} \approx P_{\text{Hg}} = 1 \text{ bar}$$

**b-** Le rapport des nombres de moles d'or et de mercure dans la phase vapeur est égal à celui des fractions molaires, soit celui des pressions partielles en or et mercure :

$$\frac{n_{\text{Au}}^{\text{vap}}}{n_{\text{Hg}}^{\text{vap}}} = \frac{y_{\text{Au}}^{\text{vap}}}{y_{\text{Hg}}^{\text{vap}}} = \frac{P_{\text{Au}}}{P_{\text{Hg}}} = 4 \cdot 10^{-24}$$

**c-** La fraction molaire en or dans l'amalgame étant de 0,05, on en déduit que le nombre de mole de mercure à l'état vapeur, (celui-ci étant totalement vaporisé, le nombre de mole de mercure à l'état vapeur est égal au nombre de mole de mercure dans l'amalgame) est :

$$n_{\text{Hg}}^{\text{vap}} = 0,95 \cdot n_0$$

avec  $n_0$  le nombre de mole total de l'amalgame

D'où d'après la question précédente :

$$n_{\text{Au}}^{\text{vap}} = 4 \cdot 10^{-24} \times n_{\text{Hg}}^{\text{vap}} = 4 \cdot 10^{-24} \times 0,95 \times n_0$$

D'autre part, le nombre de moles d'or dans l'amalgame est :

$$n_{\text{Au}}^{\text{liq}} = 0,05 \times n_0$$

D'où :

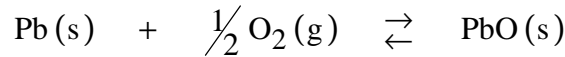
$$\frac{n_{\text{Au}}^{\text{vap}}}{n_{\text{Au}}^{\text{liq}}} = \frac{4 \cdot 10^{-24} \times 0,95 \times n_0}{0,05 \times n_0} = 7,6 \cdot 10^{-23}$$

La perte d'or dans la vapeur est donc très négligeable !



**I-5** Il suffit de chauffer l'amalgame, le mercure s'évaporant (le bijou ne retrouve pas sa forme initiale éventuellement, il faut alors faire appel à un joaillier...).

**II-1** L'équation-bilan de l'oxydation du plomb (II) est :



**II-2a** L'affinité chimique de la réaction d'oxydation de PbO rapportée à une mole d'oxyde à 298 K dans ces conditions est :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{a_{\text{PbO}}}{a_{\text{Pb}} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2}} \right)$$

avec  $a_{\text{PbO}} = a_{\text{Pb}} = 1$  les solides étant seuls dans leur phase

$$\text{et } a_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} = 0,2$$

le gaz étant supposé parfait, la composition de l'air étant considéré comme comportant 20% de dioxygène et 80% de diazote

**Application numérique :**  $\Delta_r G = -188 \cdot 103 + 8,314 \times 298 \times \ln \left( \frac{1}{\sqrt{0,2}} \right) = -186 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'affinité de la réaction est l'opposé de l'enthalpie libre de réaction :

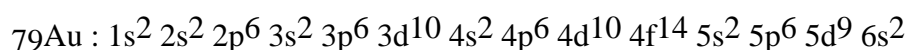
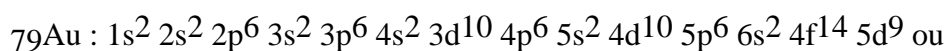
$$A = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = - \Delta_r G = 186 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On en déduit que l'affinité est donc possible, d'où un déplacement d'équilibre vers la droite, c'est-à-dire la formation d'oxyde de plomb PbO.

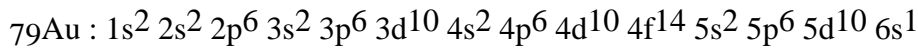
**b-** Le plomb solide s'oxyde très facilement en oxyde de plomb qui constitue alors une couche d'oxyde uniforme et qui protège le plomb de toute corrosion ultérieure. Il y a passivation.

### III-1 Préliminaires

**a-** La structure électronique *attendue* de l'or Au est :

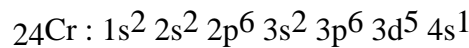
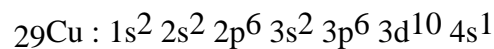


Il s'agit d'un métal de transition du bloc *d*. Or la configuration électronique la plus stable est :



avec une sous-couche 5d complètement remplie (tout se « passe » comme il y avait remplissage de la sous-couche 5d avant la 6s, la 5d étant complètement remplie à 10 électrons étant plus stable que 6s complètement remplie à 2 électrons).

Il s'agit d'exceptions aux règles de remplissage qu'on trouve pour les métaux de transition comme le cuivre ou le chrome, dès l'instant où l'écart entre O.A. diminue (ce qui est le cas lorsque *n* augmente) :



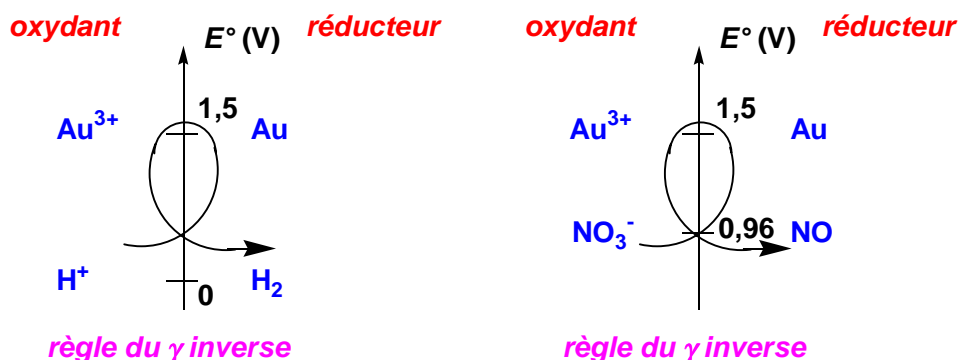
(sous-couche *d* à moitié remplie, d'où spin maximal)

On trouve dans la colonne de l'or : le cuivre et l'argent.

Ces 3 métaux sont « nobles », il ne s'oxyde pas ou peu à l'air. Ils sont conducteur (thermique et électrique) et malléable et ductile, le plus ductile étant l'or.

**b-** L'or n'est pas oxydable par une solution d'acide chlorhydrique HCl car le potentiel standard du couple  $\text{H}_{\text{aq}}^+ / \text{H}_2(\text{g})$  est nul est donc inférieur à celui du couple  $\text{Au}_{\text{aq}}^+ / \text{Au}(\text{s})$ .

L'or n'est pas oxydable par une solution aqueuse d'acide nitrique car le potentiel standard du couple  $\text{NO}_{3\text{aq}}^- / \text{NO}(\text{g})$  est inférieur à celui de l'or :



**c-** L'expérience montre que l'or est oxydable par un mélange d'acide nitrique concentré et d'acide chlorhydrique dans les proportions respectives 1/3 et 2/3, appelé eau Régale. Il y a en effet oxydation de l'or en en complexe  $\text{AuCl}_2^-$  ou  $\text{AuCl}_4^-$ , la complexation de l'oxydant Au(I)

ou Au(III) abaissant le pouvoir rédox du couple, donc le potentiel standard. Ainsi, on calcule (voir ci-après pour la méthode) les potentiels des couples sont alors :

$$E^{\circ}(\text{AuCl}_2^- / \text{Au (s)}) = E^{\circ}(\text{Au}_{\text{aq}}^+ / \text{Au (s)}) - 0,06 \times \log \beta_2 = 1,14 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{AuCl}_4^- / \text{Au (s)}) = E^{\circ}(\text{Au}_{\text{aq}}^{3+} / \text{Au (s)}) - \frac{0,06}{3} \times \log \beta_1 = 1,06 \text{ V}$$

Les ions responsables de ces deux propriétés sont les ions :

- nitrate qui agissent en tant qu'oxydant ;
- chlorure en tant que ligand de Au(I) et Au(III) et modifie le pouvoir rédox des couples Au(I)/Au(0) et Au(III)/Au(I).

*di-* La nomenclature des complexes est la suivante :

- indiquer le nom du ligand : chloro ( $\text{Cl}^-$ ), nitro ( $\text{NO}_2^-$ ), aqua (eau), amine ( $\text{NH}_3$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) ;
- précéder le nom du ligand par son nombre : di (2), tri(3), tétra (4), penta (5), hexa (6)...
- indiquer si le complexe est un ion ou pas ;
- dans le cas d'un complexe neutre, le nom du métal est à la fin : pentacarbonylfer ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) ;
- dans le cas d'un complexe chargé positivement, indiquer le nombre d'oxydation du métal : ion diamine argent (I) ou  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  ;
- dans le cas d'un complexe chargé négativement, le nom du métal est suivi du suffixe « ate » :

ion dichloroaurate ou  $\text{AuCl}_2^-$  ; ion tétrachloroaurate (III) ou  $\text{AuCl}_4^-$

*ii-* L'ion  $\text{AuCl}_2^-$  peut se dismuter car les potentiels des couples Au(I)/Au(0) et Au(III)/Au(I) sont abaissés par complexation. Le calcul des nouveaux potentiels peut se faire de 2 manières différentes :

- à partir de l'égalité des potentiels d'oxydoréduction des couples en présence ;
- à partir des enthalpies libres standard chimique et électrochimique

**Exemple pour le couple Au(I)/Au(0) :**

- en présence d'ions chlorure,  $\text{Au}^+$  se complexe en  $\text{AuCl}_2^-$  ;
- il y a alors présence de 2 couples :  $\text{Au}^+/\text{Au(s)}$  et  $\text{AuCl}_2^-/\text{Au(s)}$  ;
- le potentiel de la solution étant unique, il y a égalité des potentiels d'oxydoréduction de ces 2 couples :

$$E(\text{AuCl}_2^- / \text{Au (s)}) = E(\text{Au}_{\text{aq}}^+ / \text{Au (s)})$$

$$\text{soit } E^\circ(\text{AuCl}_2^- / \text{Au (s)}) + 0,06 \times \log \frac{[\text{AuCl}_2^-]}{[\text{Cl}^-]^2} = E^\circ(\text{Au}_{\text{aq}}^+ / \text{Au (s)}) + 0,06 \times \log [\text{Au}^+]$$

$$\text{ou } E^\circ(\text{AuCl}_2^- / \text{Au (s)}) = E^\circ(\text{Au}_{\text{aq}}^+ / \text{Au (s)}) + 0,06 \times \log \frac{[\text{Au}^+] \cdot [\text{Cl}^-]^2}{[\text{AuCl}_2^-]}$$

$$E^\circ(\text{AuCl}_2^- / \text{Au (s)}) = E^\circ(\text{Au}_{\text{aq}}^+ / \text{Au (s)}) - \frac{0,06}{1} \times \log \beta_2$$

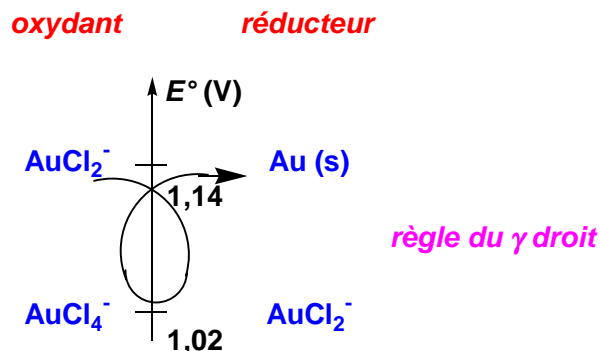
$$E^\circ(\text{AuCl}_2^- / \text{Au (s)}) = 1,68 - 0,06 \times 9 = 1,14 \text{ V}$$

On calcule de même :

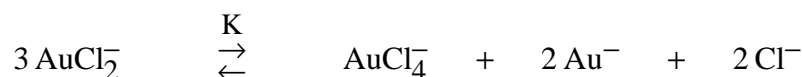
$$E^\circ(\text{AuCl}_4^- / \text{AuCl}_2^-) = E^\circ(\text{Au}_{\text{aq}}^{3+} / \text{Au}_{\text{aq}}^+) - \frac{0,06}{2} \times \log \frac{\beta_1}{\beta_2}$$

$$E^\circ(\text{AuCl}_4^- / \text{AuCl}_2^-) = 1,41 - \frac{0,06}{2} \times (22 - 9) = 1,02 \text{ V}$$

D'après la règle du  $\gamma$ , il y a bien dismutation de l'or en milieu chlorure :



On en déduit l'équation-bilan de dismutation :



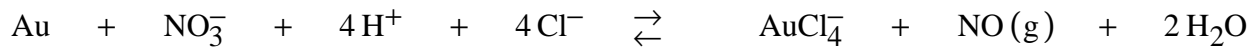
## Problème

et sa constante à partir de l'égalité des potentiels d'oxydoréduction des 2 couples en présence par unicité du potentiel :

$$E(\text{AuCl}_4^- / \text{AuCl}_2^-) = E(\text{AuCl}_2^- / \text{Au (s)})$$

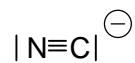
$$\log K = \frac{1,14 - 1,02}{0,06} \times 2 = 4$$

- iii- L'or est donc obtenu après oxydation par le mélange d'acides nitrique et chlorhydrique sous forme de  $\text{AuCl}_4^-$  selon l'équation-bilan :

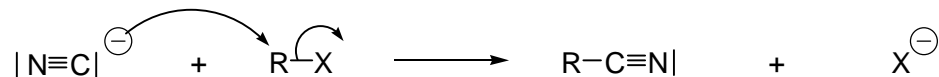


### III-2 Oxydation du métal or par le dioxygène en présence de cyanure de sodium

- a- La formule de Lewis de l'ion cyanure est :



L'ion cyanure est un nucléophile *via* le carbone. Il réagit par exemple avec les halogénures d'alkyles pour donner un nitrile selon des réactions de substitution nucléophile :



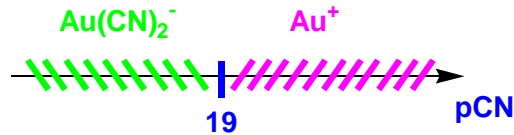
- b- Le diagramme de prédominance de l'or (I) s'établit à partir de la constante globale de formation du complexe  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  :



$$\text{avec } \beta_2 = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2^-] \cdot (c^\circ)^2}{[\text{Au}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}$$

## Problème

Pour  $\frac{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Au}^+]}$  > 1, on a alors  $\text{pCN} < \frac{\log \beta_2}{2} = 19$ , soit :

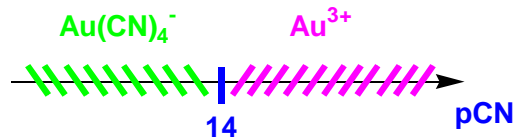


De même question pour l'or(III) :



$$\text{avec } \beta_4 = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_4^-] \cdot (c^\circ)^4}{[\text{Au}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}$$

Pour  $\frac{[\text{Au}(\text{CN})_4^-]}{[\text{Au}^{3+}]}$  > 1, on a alors  $\text{pCN} < \frac{\log \beta_4}{4} = 14$ , soit :



- ci-** L'expression : « domaine d'existence » est réservée à des espèces en solution, c'est le cas d'un acide et de sa base conjuguée, d'un cation métallique et de son complexe alors que l'expression « domaine de prépondérance » est réservée à 2 espèces dans 2 phases différentes, en générale l'une des espèces est en solution aqueuse alors que l'autre est gazeuse, liquide non miscible à l'eau ou solide. Ainsi le métal or(0) prédomine dans le domaine I, l'or(I), sous forme de complexe stable (voir question suivante)  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , dans le domaine III, et en enfin le complexe  $\text{Au}(\text{CN})_4^-$  dans le domaine II et l'ion  $\text{Au}_{\text{aq}}^{3+}$  dans le domaine IV.
- ii-** Un raisonnement similaire à celui mené à la question **dii-** montre que le complexe  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  ne se dismute pas dans l'eau, ce qui n'est pas le cas de l'ion  $\text{Au}_{\text{aq}}^+$  qui n'est pas stable dans

l'eau. On calcule pour cela les potentiels standard d'oxydoréduction des couples  $\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}$  et  $\text{Au}(\text{CN})_4^- / \text{Au}(\text{CN})_2^-$  :

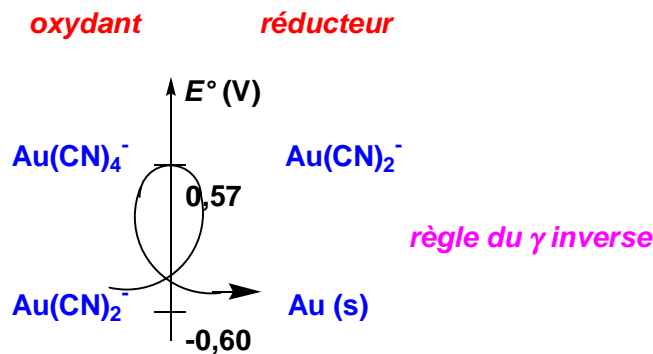
$$E^\circ(\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}(s)) = E^\circ(\text{Au}_{\text{aq}}^+ / \text{Au}(s)) - \frac{0,06}{1} \times \log \beta_2$$

$$E^\circ(\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}(s)) = 1,68 - \frac{0,06}{1} \times 38 = -0,60 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Au}(\text{CN})_4^- / \text{Au}(\text{CN})_2^-) = E^\circ(\text{Au}_{\text{aq}}^{3+} / \text{Au}_{\text{aq}}^+) - \frac{0,06}{2} \times \log \beta_4$$

$$E^\circ(\text{Au}(\text{CN})_4^- / \text{Au}(\text{CN})_2^-) = 1,41 - \frac{0,06}{4} \times 56 = 0,57 \text{ V}$$

D'après la règle du  $\gamma$ , il n'y a pas de réaction de dismutation pour l'or(I) en milieu cyanure :



- iii- Le segment de droite AB délimite la frontière entre le couple  $\text{Au}_{\text{aq}}^{3+} / \text{Au}(\text{CN})_2^-$ , dont l'équation électronique est la suivante :



de potentiel d'oxydoréduction :

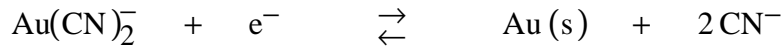
$$E(\text{Au}_{\text{aq}}^{3+} / \text{Au}(\text{CN})_2^-) = E^\circ(\text{Au}_{\text{aq}}^{3+} / \text{Au}(\text{CN})_2^-) + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[\text{Au}_{\text{aq}}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}$$

$$\text{avec } E^\circ(\text{Au}_{\text{aq}}^{3+} / \text{Au}(\text{CN})_2^-) = E^\circ(\text{Au}_{\text{aq}}^{3+} / \text{Au}_{\text{aq}}^+) + \frac{0,06}{2} \times \log \beta_2 = 2,55 \text{ V}$$

$$\text{d'où } E(\text{Au}_{\text{aq}}^{3+} / \text{Au}(\text{CN})_2^-) = 2,55 - 0,03 \times \text{pCN}$$

$$\text{car à la frontière } [\text{Au}_{\text{aq}}^{3+}] = [\text{Au}(\text{CN})_2^-]$$

De même l'équation du segment de droite BC délimitant la frontière entre  $\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}$  s'établit à partir de l'équation électronique :



de potentiel d'oxydoréduction :

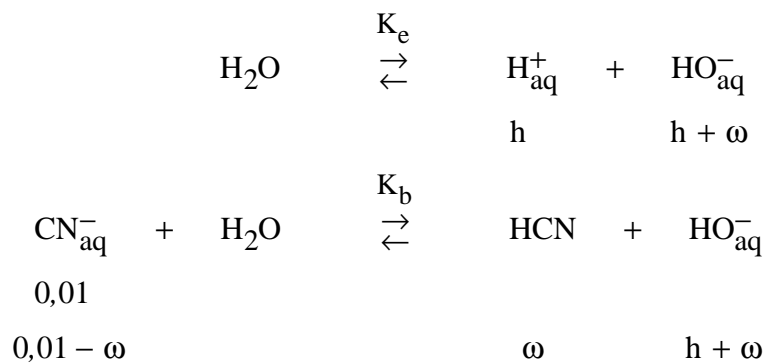
$$E(\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}(\text{s})) = E^\circ(\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}(\text{s})) + \frac{0,06}{1} \times \log \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2}$$

$$\text{avec } E^\circ(\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}(\text{s})) = E^\circ(\text{Au}_{\text{aq}}^+ / \text{Au}(\text{s})) + \frac{0,06}{1} \times \log \frac{1}{\beta_2} = -0,60 \text{ V}$$

$$\text{d'où } E(\text{Au}_{\text{aq}}^{3+} / \text{Au}(\text{CN})_2^-) = -0,60 + 0,12 \times \text{pCN} + 0,06 \times \log(10^{-3}) = -0,78 + 0,12 \times \text{pCN}$$

$$\text{car à la frontière } [\text{Au}(\text{CN})_2^-] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**di-** Le pH d'une solution de cyanure de sodium NaCN, base faible, pouvant être supposée comme étant faiblement protonnée, de concentration égale à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  s'établit à partir des équilibres d'autoprotolyse de l'eau et de la réaction de l'ion cyanure sur l'eau :



En effet, en négligeant la quantité d'ion hydroxyde produit par l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau, soit  $h \ll \omega$ , ou  $\text{pH}^{\text{trouvé}} > 7,5$  et en supposant que  $\omega \ll 0,01$ , ou  $\text{pH}^{\text{trouvé}} > 9,2+1$  (domaine de prédominance de l'ion cyanure devant l'acide cyanhydrique), on a :

$$K \approx \frac{\omega^2}{0,01}$$

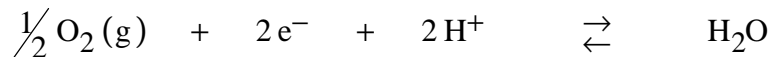


$$\text{soit } \text{pOH} \approx \frac{1}{2} \times (\text{p}K_b \cdot c) \approx 0,5 \times [(14 - 9,2) + 2] \approx 3,4$$

$$\text{ou } \text{pH} \approx 10,6$$

On vérifie bien que  $\text{pH}^{\text{trouvé}} = 10,6 > 7,5$  et  $\text{pH}^{\text{trouvé}} = 10,6 > 9,2 + 1$ .

- ii- La pression partielle en dioxygène dans d'air est de 0,2 bar. On calcule le potentiel du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  à partir de l'équation électronique :



de potentiel d'oxydoréduction :

$$E(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{(\text{p}_{\text{O}_2})^{1/2} \cdot [\text{H}^+]^2}{(a_{\text{H}_2\text{O}} = 1)}$$

$$\text{avec } \text{p}_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar et } [\text{H}^+] = 10^{-10,6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

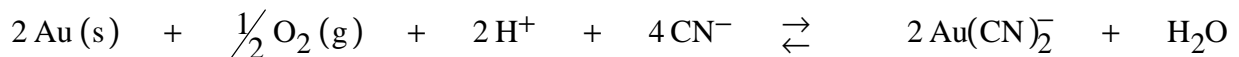
$$\text{d'où } E(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \times \text{pH} + 0,15 \times \text{p}_{\text{O}_2} = 0,58 \text{ V}$$

- e- On lit sur le graphe les potentiels des couples  $\text{Au(I)}/\text{Au}$  et  $\text{Au(III)}/\text{Au(I)}$  pour  $\text{pCN} = 2$  :

$$E^{\text{frontière}}(\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}(\text{s})) \approx -0,30 \text{ V}$$

$$\text{et } E^{\text{frontière}}(\text{Au}(\text{CN})_4^- / \text{Au}(\text{CN})_2^-) \approx 1,12 \text{ V}$$

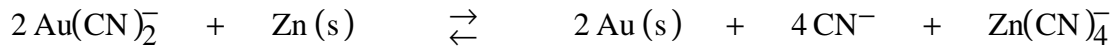
Lorsque l'or métal est mis en contact avec la solution de cyanure de sodium saturée en dioxygène, il y a oxydation du métal en complexe  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  selon :



Cette réaction est quantitative car les domaines de stabilité de l'or métallique et d'une solution saturée en dioxygène à pH de 10,6 sont bien disjoints.

### III-3 Réduction de l'ion complexe obtenu au III-2<sup>e</sup> par le métal zinc

III-3a L'ion complexe  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  est réduit en or métal par le zinc selon l'équation-bilan :



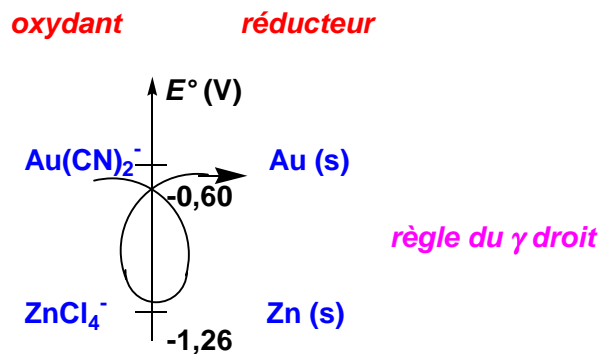
Le potentiel standard d'oxydoréduction du couple  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} / \text{Zn}(\text{s})$  vaut :

$$E^\circ(\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} / \text{Zn}(\text{s})) = E^\circ(\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+} / \text{Zn}(\text{s})) + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{1}{\beta_4}$$

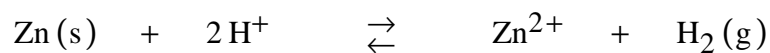
$$E^\circ(\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} / \text{Zn}(\text{s})) = -0,76 - \frac{0,06}{2} \times 16,7 = -1,26 \text{ V}$$

On en déduit donc que la réaction est bien quantitative de constante :

$$\log K = \frac{-0,60 - (-1,26)}{0,06} \times 2 = 22$$



**III-3b** Le zinc est un métal très réducteur, il peut donc réduire l'eau avec un dégagement de dihydrogène selon l'équation-bilan :



Il n'est pas possible d'éliminer l'eau car les espèces ioniques ne seraient plus solubles dans l'eau mais en augmentant le pH de la solution, on diminue le pouvoir oxydant de l'eau puisque le potentiel standard du couple  $\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})$  diminue avec le pH selon :

$$E_{\text{app}}^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})) = -0,06 \times \text{pH}$$

**Remarque :** En milieu basique, l'acide cyanhydrique n'est pas formé (gaz toxique) !

**III-3c** La réaction secondaire ayant lieu est la réduction de l'eau selon l'équation-bilan :

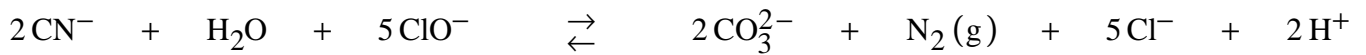
Problème



**III-3d** Le nombre de moles en ion complexe  $\text{Au(CN)}_2^-$  dans 1000 L d'une solution de concentration  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est de 1 mol. On obtient 197 g d'or à partir d'une demie mole de Zn soit une masse en zinc de  $\frac{65,4}{2} = 32,7 \text{ g}$ .

#### III-4 Traitement des effluents

Les ions cyanures sont oxydés en carbonate par une solution d'hypochlorite de sodium selon l'équation-bilan :



en milieu basique :

