

## Corrigé exercice 28

### DIAGRAMME $E - \text{pCN}$ DE L'OR

1) On détermine le nombre d'oxydation de l'or dans les quatre espèces (voir tableau ci-dessous). Pour le n.o. +III, le couple  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^- / \text{Au}^{3+}$  constitue un couple de complexation, dont le complexe est donneur de  $\text{CN}^-$  et  $\text{Au}^{3+}$  est accepteur ; le complexe prédomine donc en milieu riche en  $\text{CN}^-$ , c'est-à-dire aux valeurs basses de pCN.

n.o.	↑	
	→	pCN
+III	[Au(CN) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	/     Au <sup>3+</sup>
+I	[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	
0	Au <sub>(s)</sub>	

Le domaine 4, le plus bas en potentiel, est donc celui de l'or au n.o. le plus bas, soit l'or métallique. Les domaines 1 et 2 occupent les potentiels les plus élevés, ce sont donc les espèces de n.o. le plus élevé, à savoir +III :  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  aux bas pCN et  $\text{Au}^{3+}$  aux pCN élevés, avec une frontière verticale entre eux.

Le domaine 3 est le domaine de l'espèce de l'or au n.o. intermédiaire +I, soit  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ .

1 :  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$   
 2 :  $\text{Au}^{3+}$   
 3 :  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$   
 4 :  $\text{Au}_{(s)}$

2) La constante de formation globale du complexe est la constante d'équilibre de la réaction  $\text{Au}^{3+} + 4\text{CN}^- = [\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ . On a donc à l'équilibre :

$$\beta = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_4]^-}{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-]^4}$$

À la frontière de prédominance entre  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  et  $\text{Au}^{3+}$ , on a  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-_{fr} = [\text{Au}^{3+}]_{fr}$ , donc :

$$\beta = \frac{1}{[\text{CN}^-]_{fr}^4} \Rightarrow \text{pCN}_{fr} = \frac{1}{4} \log \beta$$

On lit donc la position de la frontière verticale entre les domaines 1 et 2 :  $\text{pCN}_{fr} = 14$ , et on en déduit :

$$\log \beta = 4\text{pCN}_{fr} = 56$$

$$\beta = 10^{56}$$

3) On écrit la demi-équation électronique du couple  $\text{Au}^{3+} / [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  :



La loi de Nernst donne à l'équilibre :

$$E = E^\circ_{(2/3)} + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-]^2}{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-}$$

À la frontière de prédominance, on a l'égalité :  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-_{fr} = [\text{Au}^{3+}]_{fr}$ , d'où l'équation de la frontière :

$$E_{fr} = E^\circ_{(2/3)} + \frac{e^\circ}{2} \log [\text{CN}^-]^2 = E^\circ_{(2/3)} - e^\circ \text{pCN}$$

La frontière 2/3 a pour pente  $-0,06 \text{ V/unité de pCN}$ .

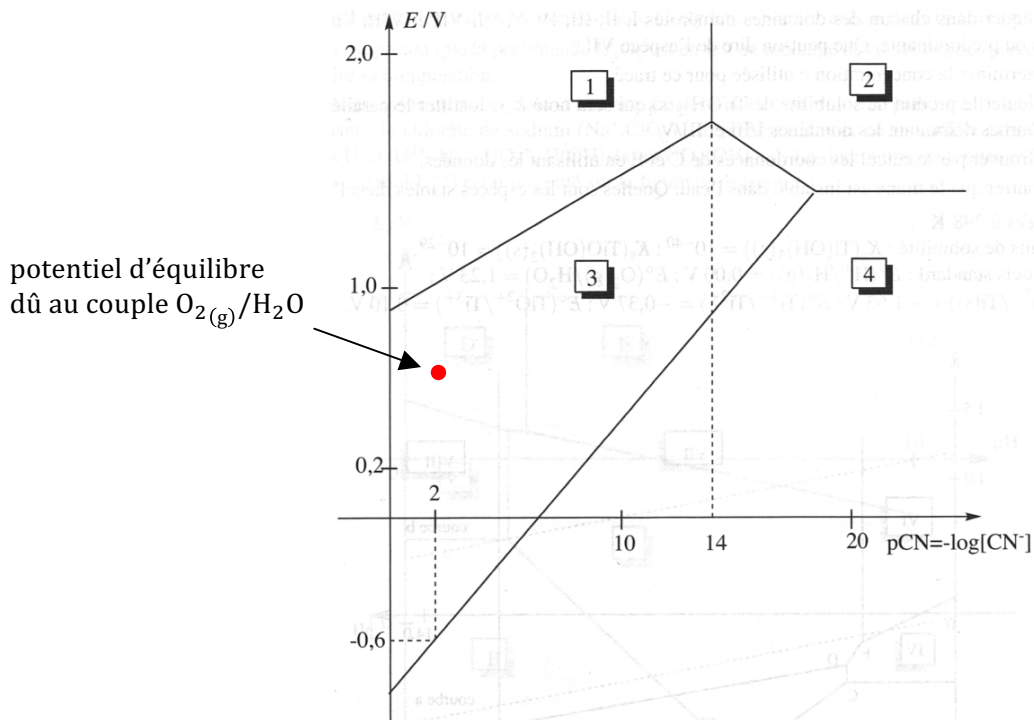
4) Pour calculer le potentiel d'équilibre dû au couple  $\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}$ , on applique la formule de Nernst

correspondant à la demi-équation  $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ , dans les conditions de l'énoncé, à savoir  $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$  et  $\text{pH} = 10,5$  :

$$E = (1,23 \text{ V}) + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}} [\text{H}^+]^2 \right) = (1,23 \text{ V}) - e^\circ \text{pH} + \frac{e^\circ}{2} \log \sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}} = 0,6 \text{ V}$$

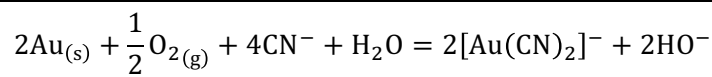
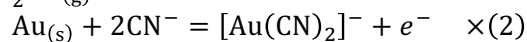
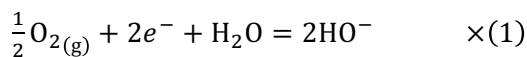
On sait par ailleurs que la solution contient une concentration fixée  $[\text{CN}^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , ce qui correspond à  $\text{pCN} = 2,0$ .

On place donc le point ( $\text{pCN} = 2$  ;  $E = 0,6 \text{ V}$ ) sur le diagramme potentiel-pCN de l'or, et on constate qu'on se trouve dans le domaine de stabilité du complexe de l'or +I :  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ .



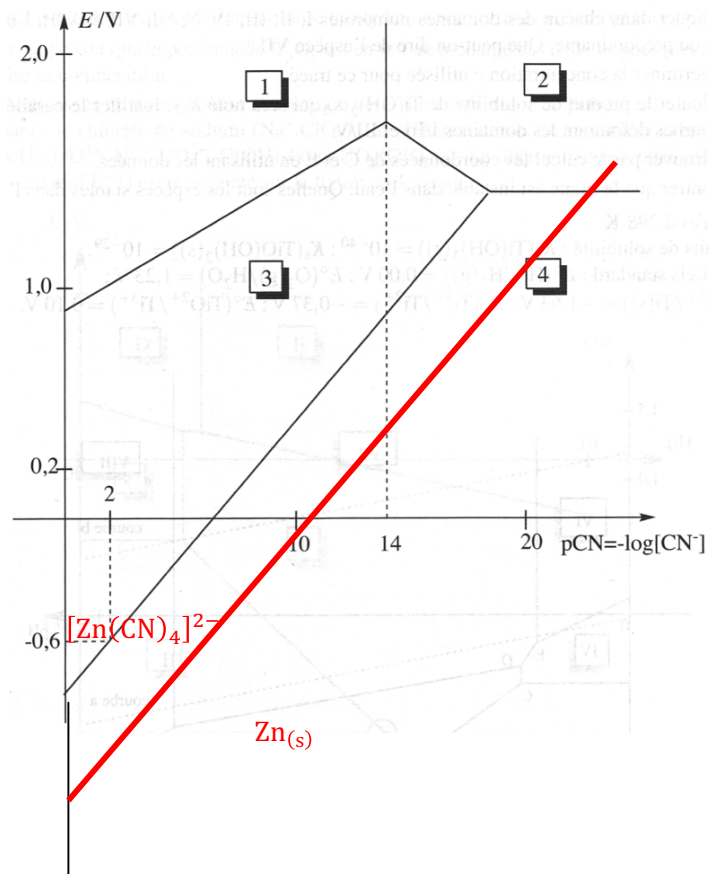
Ainsi, si on maintient un barbotage d'air pour que  $\text{O}_2$  ne soit pas limitant, on obtiendra l'oxydation **totale** de l'or en  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ .

Comme on est en milieu basique (indispensable pour éviter tout risque de dégagement de HCN, gaz mortel !), on écrit la réaction équilibrée avec  $\text{HO}^-$  :



5) La réaction précédente a permis de faire passer l'intégralité de l'or métallique présent dans les déchets industriels sous forme de  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  en solution aqueuse. On peut alors filtrer, purifier cette solution.

Il faut ensuite récupérer l'or métallique en **réduisant** à nouveau  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . D'après les données fournies, on constate que le zinc métallique est un excellent réducteur en milieu cyanuré. On peut tracer la frontière d'existence du zinc dans le couple  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} / \text{Zn}_{(\text{s})}$  et superposer au diagramme de l'or. La demi-équation électronique étant  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e^- = \text{Zn}_{(\text{s})} + 4\text{CN}^-$ , la formule de Nernst donne  $E = (-1,26 \text{ V}) + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{CN}^-]^4}$ , d'où à la frontière :  $E_{fr} = (-1,26 \text{ V}) + \frac{e^\circ}{2} \log C_{tra} + 2e^\circ \text{pCN}$ . Pour une concentration de tracé usuelle, l'ordonnée à l'origine est voisine de  $(-1,26 \text{ V})$ , d'où le diagramme :



Le zinc métallique est donc dans un domaine disjoint de  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  à tout pCN.  
 On peut donc garder la même concentration d'ions cyanure dans la solution, à savoir  $\text{pCN} = 2$ , et introduire du zinc en poudre. La réaction suivante se produira de manière quasi-totale (ou rigoureusement totale en défaut de zinc) :

