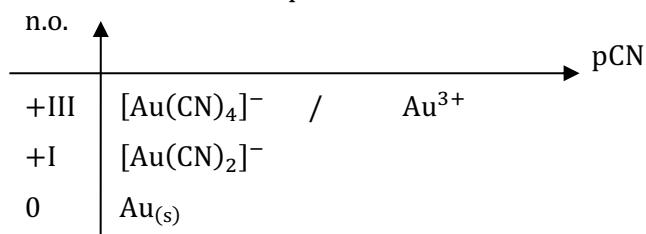


Corrigé exercice 28

DIAGRAMME $E - pCN$ 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 CN^- et Au^{3+} est accepteur ; le complexe prédomine donc en milieu riche en CN^- , c'est-à-dire aux valeurs basses de $p\text{CN}$.



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 $p\text{CN}$ et Au^{3+} aux $p\text{CN}$ 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 : 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 Au^{3+} , on a $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-_{fr} = [\text{Au}^{3+}]_{fr}$, donc :

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

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

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

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

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 :

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

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

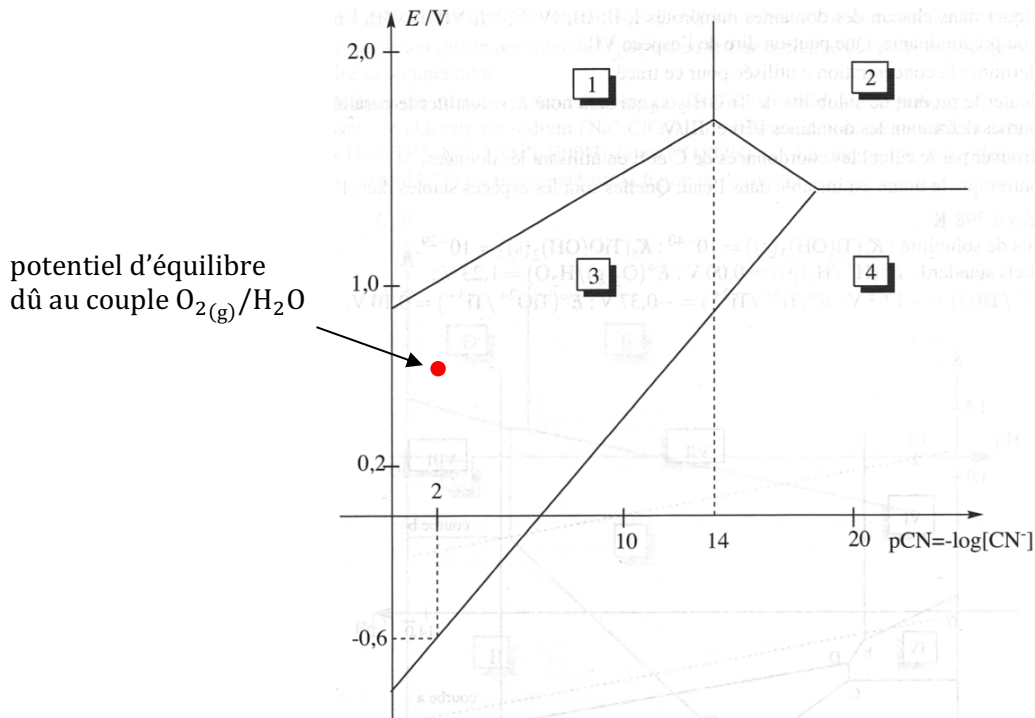
4) Pour calculer le potentiel d'équilibre dû au couple $\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}$, on applique la formule de Nernst

correspondant à la demi-équation $\frac{1}{2} O_{2(g)} + 2e^- + 2H^+ = H_2O$, dans les conditions de l'énoncé, à savoir $p_{O_2} = 0,2$ bar et $pH = 10,5$:

$$E = (1,23 \text{ V}) + \frac{e^\circ}{2} \log \left(\sqrt{\frac{p_{O_2}}{p^\circ} [H^+]^2} \right) = (1,23 \text{ V}) - e^\circ pH + \frac{e^\circ}{2} \log \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p^\circ}} = 0,6 \text{ V}$$

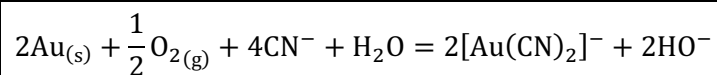
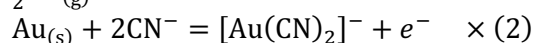
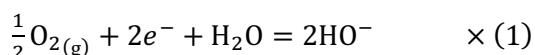
On sait par ailleurs que la solution contient une concentration fixée $[CN^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui correspond à $pCN = 2,0$.

On place donc le point ($pCN = 2$; $E = 0,6 \text{ V}$) 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 : $[Au(CN)_2]^-$.



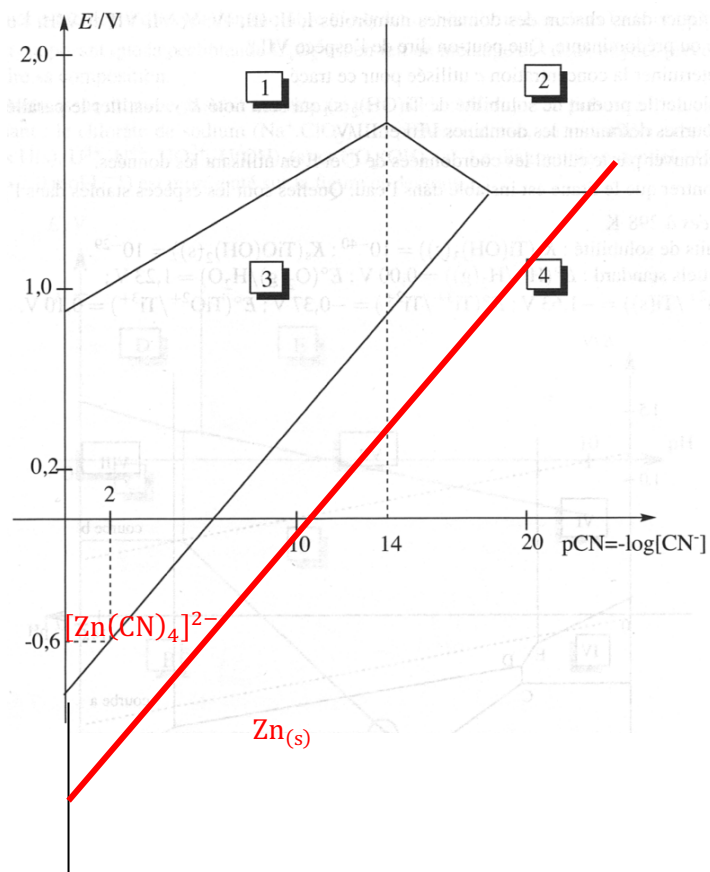
Ainsi, si on maintient un barbotage d'air pour que O_2 ne soit pas limitant, on obtiendra l'oxydation **totale** de l'or en $[Au(CN)_2]^-$.

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



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

Il faut ensuite récupérer l'or métallique en **réduisant** à nouveau $[Au(CN)_2]^-$. 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 $[Zn(CN)_4]^{2-}/Zn_{(s)}$ et superposer au diagramme de l'or. La demi-équation électronique étant $[Zn(CN)_4]^{2-} + 2e^- = Zn_{(s)} + 4CN^-$, la formule de Nernst donne $E = (-1,26 \text{ V}) + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[Zn(CN)_4]^{2-}}{[CN^-]^4}$, d'où à la frontière : $E_{fr} = (-1,26 \text{ V}) + \frac{e^\circ}{2} \log C_{tra} + 2e^\circ pCN$. 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) :

