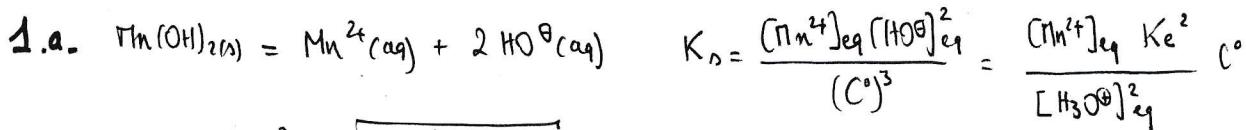


CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

2020-2021

TD n°6 : Diagrammes E-pH

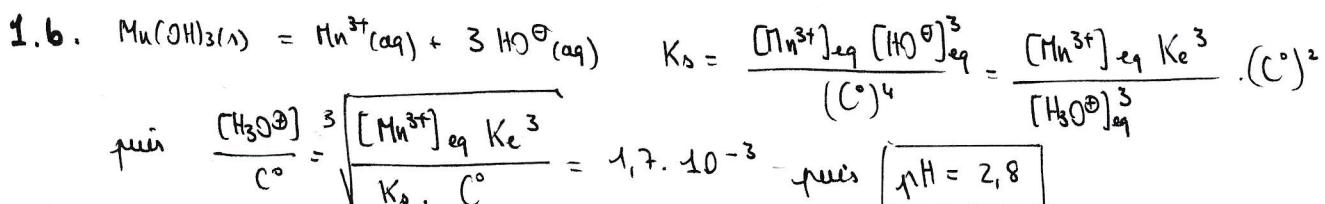
Exercice 1 : Méthode de Winkler



puis $\frac{[\text{H}_3\text{O}^\oplus]_{\text{eq}}}{C^\circ} = \sqrt{\frac{[\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}} K_e^2}{K_\alpha C^\circ}}$

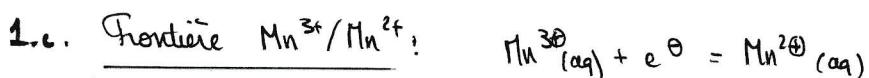
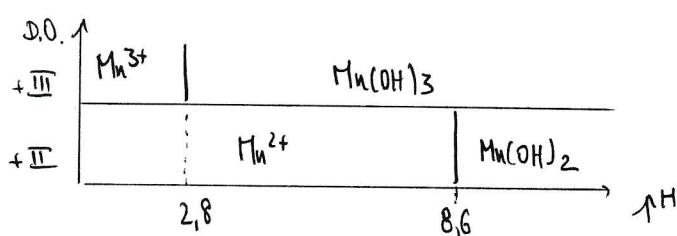
A.N : $\frac{[\text{H}_3\text{O}^\oplus]_{\text{eq}}}{C^\circ} = \sqrt{\frac{0,010 \times (10^{-14})^2}{2 \cdot 10^{-13} \times 1,00}} = 2,2 \cdot 10^{-9}$

d'où $\boxed{\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^\oplus]_{\text{eq}}}{C^\circ} = 8,6}$

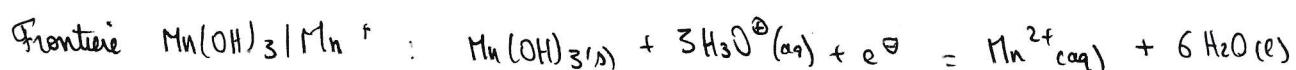


puis $\frac{[\text{H}_3\text{O}^\oplus]_{\text{eq}}}{C^\circ} = \sqrt[3]{\frac{[\text{Mn}^{3+}]_{\text{eq}} K_e^3}{K_\alpha \cdot C^\circ}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$ puis $\boxed{\text{pH} = 2,8}$

Ainsi :



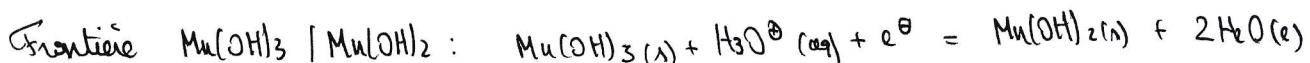
$$E = E^\circ(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Mn}^{3+}]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,51 \text{ V} \quad \text{car } [\text{Mn}^{3+}] = [\text{Mn}^{2+}] \text{ à la frontière.}$$



$$E = E^\circ(\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^\oplus]^3}{[\text{Mn}^{2+}]} = E^\circ(\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}) - 0,06 \log [\text{Mn}^{2+}] - 0,18 \text{ pH}$$

Pour continuité du potentiel à pH = 2,8 : $E(\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}) = E(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$

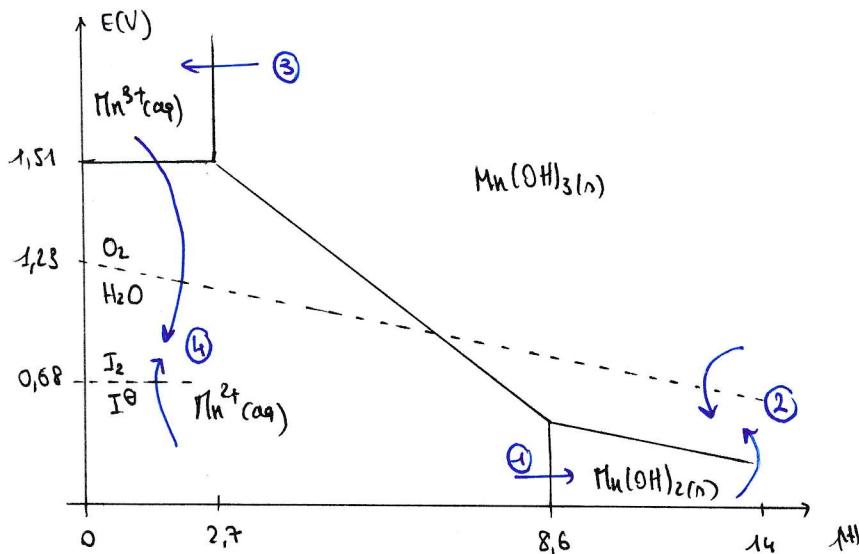
d'où $\boxed{E(\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{2+}) = 2,0 - 0,18 \text{ pH}} \quad (\text{en Volt})$



$$E = E^\circ(\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}(\text{OH})_2) + \frac{0,06}{1} \log [\text{H}_3\text{O}^\oplus] = E^\circ(\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}(\text{OH})_2) - 0,06 \text{ pH}$$

Pour continuité du potentiel $E(Mn(OH)_3 | Mn(OH)_2) = E(Mn^{3+} / Mn^{2+})$ à $pH = 8,6$
 $= 0,45 \text{ V}$

D'où $E(Mn(OH)_3 | Mn(OH)_2) = 0,97 - 0,06 \text{ pH}$ (en Volt)



1.a. Droite du couple O_2 / H_2O : $O_2(g) + 4H_3O^+(aq) + 4e^- \rightarrow 6H_2O(l)$

$$E(O_2 | H_2O) = E^\circ(O_2 | H_2O) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \frac{[H_3O^+]^4}{(C^\circ)^4} \right)$$

$$= E^\circ(O_2 | H_2O) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right) - 0,06 \text{ pH}$$

Pour $P_{O_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$ et $E^\circ(O_2 | H_2O) = 1,23 \text{ V}$, on a

$$E(O_2 | H_2O) = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \quad (\text{Volt})$$

Droite du couple I_2 / I^\ominus : $I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^\ominus(aq)$

$$E(I_2 | I^\ominus) = E^\circ(I_2 | I^\ominus) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2} C^\circ$$

À la frontière, $[I_2] = [I^\ominus] = 0,010 \text{ mol. L}^{-1}$ d'où $E(I_2 | I^-) = 0,68 \text{ V}$

2.a. Action de la soude sur $Mn^{2+}(aq)$: $Mn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow Mn(OH)_2(s)$ ① sur le diagramme

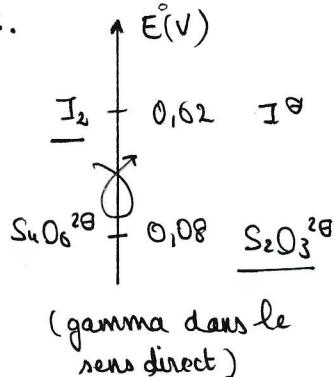
Action du dioxygène sur le complexe obtenu ($Mn(OH)_2(s)$ et $O_2(g)$ ont des domaines disjoints) : $4Mn(OH)_2(s) + O_2(g) + 2H_2O(l) \rightarrow 4Mn(OH)_3(s)$ ② sur le diagramme

2.b. Passage en milieu acide : $Mn(OH)_3(s) + 3H_3O^+(aq) \rightarrow Mn^{3+}(aq) + 6H_2O(l)$ ③ sur le diagramme

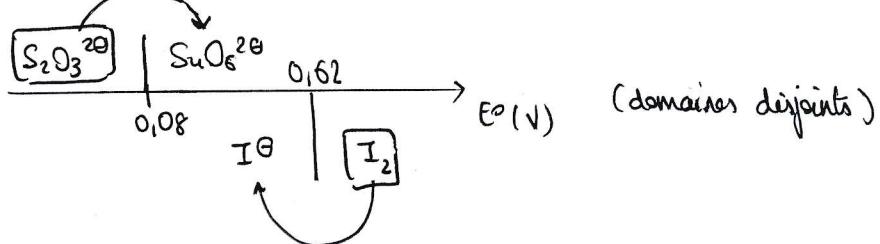
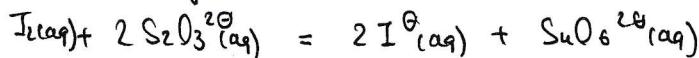
Réaction avec les ions iodure : $2Mn^{3+}(aq) + 2I^\ominus(aq) \rightarrow 2Mn^{2+}(aq) + I_2(s)$

④ sur le diagramme

2.c.



I_2 est un oxydant plus fort que $S_2O_6^{2-}$ d'où :



(domaines disjoints)

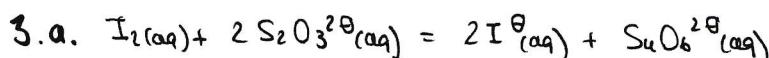
Sur du dosage du diode par le thiosulfate de sodium, l'équivalence est repérée par la décoloration de I_2 (bleu) ou d'un indicateur coloré bleu (emulsion d'amidon ou thiobéne) qui aurait été ajouté au milieu.

2.d. Pour oxyder $Mn(II)$ en $Mn(III)$, il faut se placer en milieu basique où les domaines de stabilité de O_2 et $Mn(OH)_2$ sont disjoints, d'où l'ajout initial de soude.

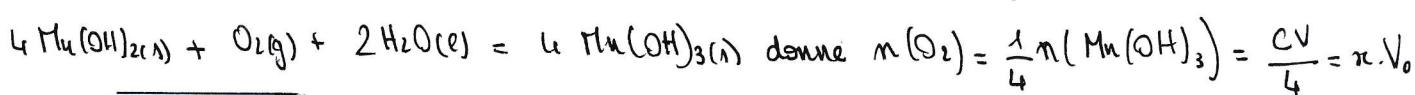
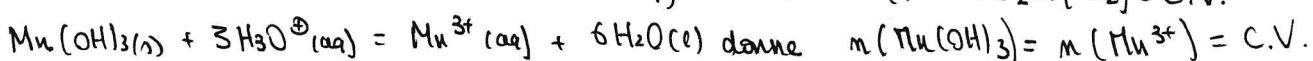
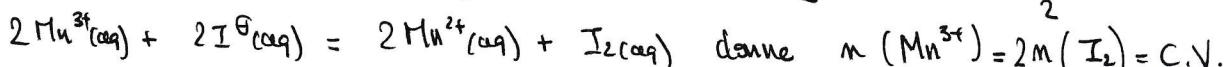
La réaction est laissée à l'abri de l'air pour éviter la dissolution de $O_2(g)$ de l'air dans le milieu, ce qui fausserait la quantification de $O_2(aq)$.

La réaction de I^- sur $Mn(III)$ se fait en milieu acide pour que Mn^{3+} et I^- aient des domaines de stabilité disjoints (ce qui n'est pas le cas de $Mn(OH)_3$ et I^-), d'où l'ajout d'acide sulfurique avant ce titrage.

Le dosage de I_2 formé par $S_2O_3^{2-}$ permet de remonter via $n(I_2)$ à $n(Mn^{3+})$ puis $n(O_2)$.



$$\text{donne la relation à l'équivalence : } n(I_2) = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-}) = \frac{C \cdot V}{2}$$



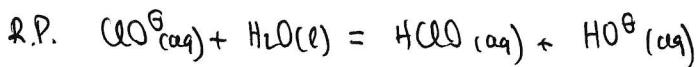
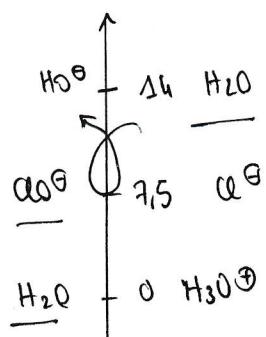
Ainsi

$$n = \frac{C \cdot V}{4 \cdot V_0}$$

$$3.b. \quad A.N. \quad n = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \times 12,0}{4 \times 50} = \boxed{6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} = n}$$

Exercice 2 : Eau de Javel

1.



E.I.	C_0	/	0	0
------	-------	---	---	---

F.F.	$C_0 - x$	/	x	x
------	-----------	---	-----	-----

pour 1,0L de solution

$$K = \frac{x^2}{C_0 - x} \approx \frac{x^2}{C_0} \text{ pour une R.P. peu avancée } (x \ll C_0)$$

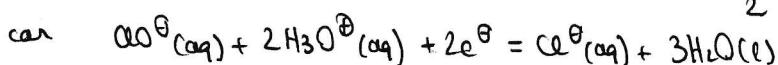
$$K = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-65} \text{ et}$$

équilibre de contrôle

D'où $x = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \ll C_0$ donc l'hypothèse d'une RP peu avancée est vérifiée.

$$\text{pH} = -\log \frac{[H_3O^{\oplus}]_{\text{eq}}}{C_0} = -\log \left(\frac{K_e C^{\circ}}{[ClO^{\ominus}]_{\text{eq}}} \right) = -\log \left(\frac{K_e C^{\circ}}{x} \right) \quad A.N. \quad [\text{pH} = 10,3]$$

$$\text{À la frontière, } ClO^{\ominus}/Cl^{\ominus}, \quad E = E^{\circ}(ClO^{\ominus}/Cl^{\ominus}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[ClO^{\ominus}]_{\text{eq}} [H_3O^{\oplus}]_{\text{eq}}^2}{[Cl^{\ominus}]_{\text{eq}} (C^{\circ})^2}$$



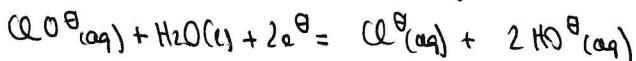
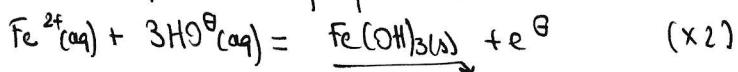
avec $[ClO^{\ominus}] = [Cl^{\ominus}] = C_t$ comme on l'a placé sur la frontière

$$\text{D'où } E = E^{\circ}(ClO^{\ominus}/Cl^{\ominus}) - 0,06 \text{ pH}$$

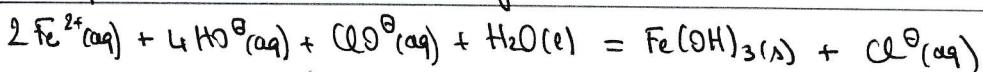
$$\text{A pH} = 10,3, \quad E = 1,72 - 0,06 \times 10,3 = 1,10 \text{ V} = E$$

2. En milieu acide, ClO^{\ominus} se transforme en $HClO$. Or les domaines de stabilité de Cl^{\ominus} et $HClO$ sont disjoints. Il y a formation de $Cl_2(g)$, un gaz toxique.

3. Les demi-équations impliquées sont :

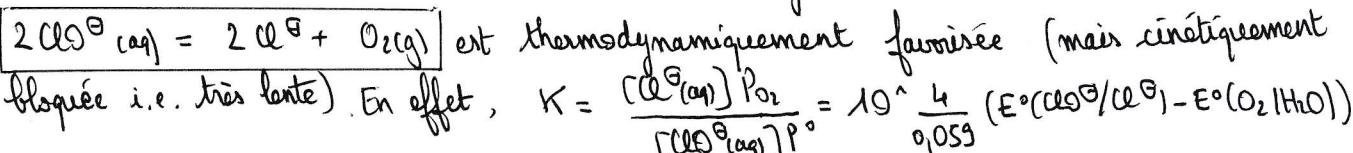


D'où l'équation de la réaction d'oxydo-réduction :



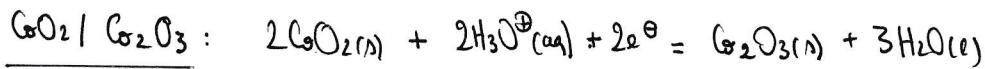
(alors que $Fe(OH)_2(s)$ est vert)

4. Les domaines de stabilité de ClO^{\ominus} et H_2O sont disjoints donc la réaction



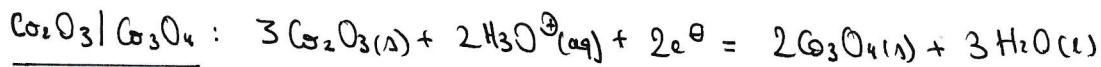
$$A.N.: K = 10^{33} \gg 1.$$

5.a. Déterminons les équations des frontières faisant intervenir les oxydes de cobalt :



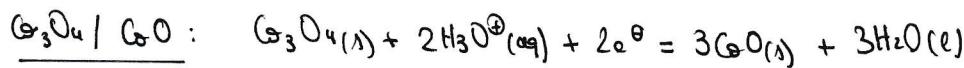
$$E = E^\circ(\text{Co}_2 / \text{Co}_2\text{O}_3) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^\oplus]_{\text{eq}}^2}{(C^\circ)^2} = E^\circ(\text{Co}_2 / \text{Co}_2\text{O}_3) - 0,06 \text{ pH}$$

puis $E(\text{Co}_2 / \text{Co}_2\text{O}_3) = 1,48 - 0,06 \text{ pH}$ (en Volt)



$$E = E^\circ(\text{Co}_2\text{O}_3 / \text{Co}_3\text{O}_4) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^\oplus]_{\text{eq}}^2}{(C^\circ)^2} = E^\circ(\text{Co}_2\text{O}_3 / \text{Co}_3\text{O}_4) - 0,06 \text{ pH}$$

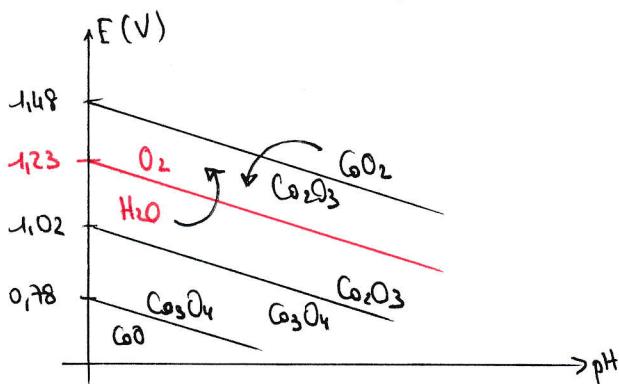
puis $E(\text{Co}_2\text{O}_3 / \text{Co}_3\text{O}_4) = 1,02 - 0,06 \text{ pH}$ (en Volt)



$$E = E^\circ(\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{CoO}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^\oplus]_{\text{eq}}^2}{(C^\circ)^2} = E^\circ(\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{CoO}) - 0,06 \text{ pH}$$

puis $E(\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{CoO}) = 0,78 - 0,06 \text{ pH}$ (en Volt)

Or $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ a pour droite frontière $E(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$ donc seul CoO_2 a un domaine de stabilité disjoint de H_2O et réagit avec H_2O .

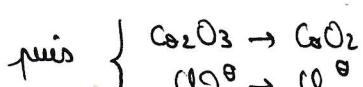
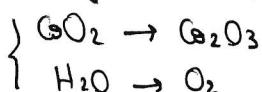


5.b. La frontière $\text{ClO}^\ominus / \text{Cl}^\ominus$ est d'équation $E(\text{ClO}^\ominus / \text{Cl}^\ominus) = 1,72 - 0,06 \text{ pH}$ (en Volt) donc ClO^\ominus est réduit en Cl^\ominus tandis que CoO n'agit pas nécessairement.



Cette étape sert à former le catalyseur (CoO_2), CoO étant son précatalyseur.

puis le cycle catalytique consiste en :



Exercice 3: Hydrazine

1. La démarche permettant d'établir le nombre d'oxydation d'un élément au sein d'une espèce chimique débute par l'écriture de sa formule de Lewis. On attribue ensuite les électrons de chaque liaison à l'atome engagé le plus électronégatif:

$\chi(N) > \chi(H)$, on attribue les électrons de la liaison N-H à l'azote

Pour une liaison homonucléaire N-N, on attribue un électron à chaque atome d'azote.

Reste à prendre en compte le doublet non liéant porté par l'azote.

Ainsi $D.O.(N) = -\text{II}$ (7 électrons attribués à N contre 5 électrons de valence pour N).

2. L'azote possédant 5 électrons de valence (pour s'en convaincre on peut écrire sa configuration électronique: $1s^2 2s^2 2p^3$), son degré d'oxydation maximal vaut

$D.O. \text{max}(N) = +\text{IV}$ (exemple: NO_3^-)

Pour atteindre la configuration du gaz noble le plus proche, l'azote doit acquérir 3 électrons d'où $D.O. \text{min}(N) = -\text{III}$ (exemple: NH_3)

3. La forme A est l'espèce la plus oxydée de l'azote: $A = \text{N}_2(g)$ ($D.O. = 0$)

La forme B est l'espèce acide réductrice: $B = \text{N}_2\text{H}_5^+(aq)$ ($D.O. = -\text{II}$)

La forme C est l'espèce basique réductrice: $C = \text{N}_2\text{H}_4(aq)$. ($D.O. = -\text{III}$)

4. Plaçons-nous à la frontière B/C : $\text{N}_2\text{H}_5^+(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) = \text{N}_2\text{H}_4(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq)$

$$K_a = \frac{[\text{N}_2\text{H}_4]_{eq} [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]_{eq} C}$$

À la frontière, $[\text{N}_2\text{H}_4]_{eq} = [\text{N}_2\text{H}_5^+]_{eq}$ d'où $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{C}$ puis $p\text{H}_{B/C} = p\text{K}_a = 7,9$.

5. Frontière A/B = frontière $\text{N}_2 / \text{N}_2\text{H}_5^+$: $\text{N}_2(g) + 5\text{H}_2^+(aq) + 4e^- = \text{N}_2\text{H}_5^+(aq)$

$$E_{AB} = E^\circ(\text{N}_2 / \text{N}_2\text{H}_5^+) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{N}_2}}{P^\circ} \frac{[\text{H}_2^+]^5}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]_{eq} (C)^4} \right)$$

À la frontière, $P_{\text{N}_2} = P^\circ = 1 \text{ bar}$

$$E_{AB} = E^\circ(\text{N}_2 / \text{N}_2\text{H}_5^+) - \frac{0,06}{4} \log \frac{[\text{N}_2\text{H}_5^+]}{C} - \frac{5}{4} \times 0,06 \text{ pH}$$

La pente de la frontière vaut $-\frac{5}{4} \times 0,06 = -0,075$.

6. Cette question demande de déterminer la concentration de trace C_t .

Par lecture graphique, le potentiel à $pH=0$ du couple $N_2/N_2H_5^{\oplus}$ vaut $-0,20\text{ V}$

$$\text{Gr } E_{NB} = E^\circ(N_2/N_2H_5^{\oplus}) - \frac{0,06}{4} \log \frac{C_t}{C^\circ} - 0,075 pH$$

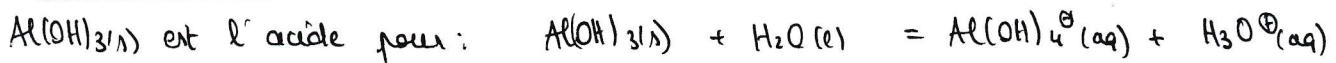
$$\text{D'où } C_t = C^\circ \cdot 10^{\frac{4}{0,06} (E^\circ(N_2/N_2H_5^{\oplus}) - E_{NB}(pH=0))}$$

$$\text{A.N. : } C_t = 1,0 \times 10^{\frac{4}{0,06} (-0,23 + 0,20)}$$

$$C_t = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Exercice 4: Extraction d' alumine de la bauxite

1. Une espèce amphoterie (un ampholyte) acide - basique est une espèce acide - basique jouant à la fois le rôle d'acide et de base.



Sa base conjuguée est $\text{Al(OH)}_4^{\ominus}(\text{aq})$



Son acide conjugué est $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$

2. Les espèces 1 à 4 sont des composés de l'aluminium.

④ est l'espèce de plus faible nombre d'oxydation: $\boxed{\text{④} = \text{Al}(s)}$ D.O. = 0

①, ② et ③ sont des espèces de même nombre d'oxydation (D.O. = +III), de plus en plus basiques. D'après la question 1, $\boxed{\text{①} = \text{Al}^{3+}(\text{aq}), \text{②} = \text{Al(OH)}_3(s), \text{③} = \text{Al(OH)}_4^{\ominus}(\text{aq})}$

domaines
d'orientance

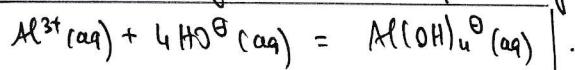
domaines de prédominance

3. Sur la frontière ① / ② correspondant à l'équilibre: $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_3\text{O}^{\oplus}(\text{aq}) = \text{Al(OH)}_3(s)$

$$K_s = \frac{[\text{Al}^{3+}] [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]^3}{(C^{\circ})^4} \text{ avec } [\text{Al}^{3+}] = C_t = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} = 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{D'où } \boxed{K_s(\text{Al(OH)}_3) = 10^{-32}}.$$

4. L'équation de formation du complexe ayant pour constante d'équilibre β_4 est:



5. À la frontière ② / ③, l'équilibre $\text{Al(OH)}_3(s) + \text{H}_3\text{O}^{\oplus}(\text{aq}) = \text{Al(OH)}_4^{\ominus}(\text{aq})$ est vérifié.

$$\text{Sa constante vaut } K = K_s \cdot \beta_4 = \frac{[\text{Al(OH)}_4^{\ominus}]}{[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}]} = \frac{C_t \cdot 10^{-\text{pH}}}{K_e}$$

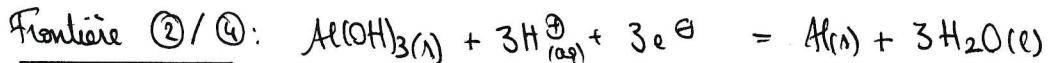
$$\text{D'où } \text{pH} = -\log\left(\frac{K_e K_s \beta_4}{C_t}\right)$$

$$\text{A.N.: pH} = -\log\left(\frac{10^{-14} \cdot 10^{-32} \cdot 10^{34}}{10^{-2}}\right) = \boxed{10 = \text{pH}}$$

6. Frontière ① / ④: $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3e^{\ominus} = \text{Al}(s)$

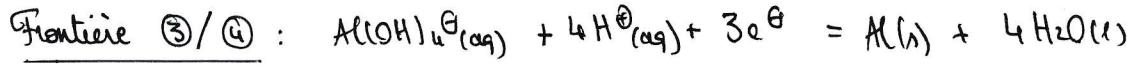
$$E = E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{Al}^{3+}]}{C^{\circ}} = E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) + \frac{0,06}{3} \log \frac{C_t}{C^{\circ}}$$

Le potentiel est indépendant du pH donc la pente est nulle.



$$E = E^\circ(\text{Al(OH)}_3/\text{Al}) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{H}^{\oplus}]^3}{C^0} = E^\circ(\text{Al(OH)}_3/\text{Al}) - 0,06 \text{ pH}.$$

La pente vaut $-0,06 \text{ V/ unité pH}$.



$$E = E^\circ(\text{Al(OH)}_{4-}/\text{Al}) + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{Al(OH)}_{4-}^{\ominus}] [\text{H}^{\oplus}]^4}{(C^0)^5} = E^\circ$$

$$E = E^\circ(\text{Al(OH)}_{4-}/\text{Al}) + \frac{0,06}{3} \log \left(\frac{[\text{Al(OH)}_{4-}^{\ominus}]}{C^0} \right) - \frac{4}{3} \times 0,06 \text{ pH}$$

La pente vaut $-0,08 \text{ V/ unité pH}$.

7. La frontière ② / ④ correspond au couple $\text{Al(OH)}_3/\text{Al}$.

À la question précédente, on a établi l'équation de frontière

$$E_{24} = E^\circ(\text{Al(OH)}_3/\text{Al}) - 0,06 \text{ pH}.$$

D'après la FIGURE, le point de coordonnées $(4; -1,74)$ appartient à cette droite

$$\text{d'où } E^\circ(\text{Al(OH)}_3/\text{Al}) = E_{24} + 0,06 \text{ pH} = -1,74 + 0,06 \times 4$$

$$E^\circ(\text{Al(OH)}_3/\text{Al}) = -1,5 \text{ V}$$

8. Broyer le minerai avant l'ajout de soude permet d'augmenter la surface de contact entre les réactifs en phase hétérogène

L'attaque basique est industriellement réalisée à haute température pour accélérer la réaction (aspect cinétique).

9. En hydrométauxurgie, l'étape de mise en présence du minerai avec la solution acido-basique s'appelle la limination.

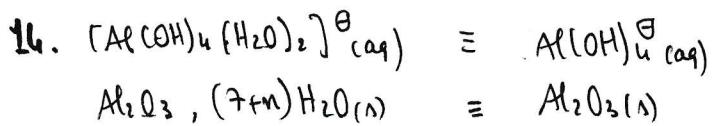
10. Le résidu chimique présent dans le filtrat est de l'hydroxyde de fer (III) issu de la mise en solution basique de l'oxyde de fer présent dans le minerai de bauxite

Le filtrat contient également des ions : $\text{Al(OH)}_{4-}^{\ominus}$, $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$, Na^{\oplus} .

11. La mise en suspension de la bauxite en milieu alcalin permet de mettre en solution l'aluminium sous sa forme ionique Al(OH)_n^{θ} . Les dérivés d'aluminium sont alors séparés des dérivés du fer (qui restent solides). D'après la figure, il faut que $\boxed{\text{pH} > 10}$.

12. Le précipité blanc obtenu après acidification est $\text{Al(OH)}_{3(s)}$. Il est obtenu pour $4 < \text{pH} < 10$ ce qui impose de contrôler le pH au cours de cette étape d'acidification sous peine de redissoudre l'aluminium sous forme Al^{3+} si on acidifie trop.

13. La calcination de l'hydroxyde d'aluminium correspond à l'équation:



Initialement, Al(OH)_n^{θ} prédomine donc $\text{pH} > 10$

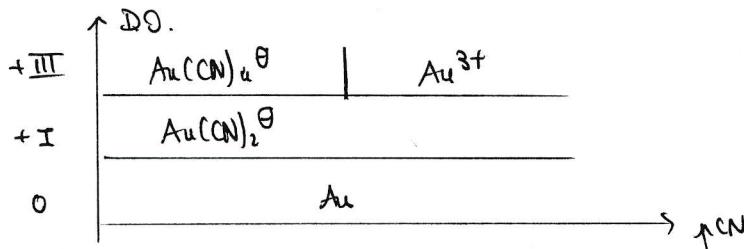
Par dilution le pH diminue ($\rightarrow ?$)

Dès que le pH devient inférieur à 10, Al_2O_3 précipite.

Exercice 5: E-pCN de l'or

1. Au (0), Au^{3+} (+III), $\text{Au}(\text{CN})_2^\ominus$ (+I), $\text{Au}(\text{CN})_4^\ominus$ (+IV)

On classe les espèces par D.O. et par teneur en CN^\ominus , les espèces riches en CN^\ominus étant attribuées à un faible pCN = $-\log \frac{[\text{CN}^\ominus]}{C^0}$.



D'où l'attribution des domaines:

$$\boxed{\begin{array}{ll} \textcircled{1} \quad \text{Au}(\text{CN})_4^\ominus_{(\text{aq})}; & \textcircled{2} \quad \text{Au}^{3\oplus}_{(\text{aq})} \\ \textcircled{3} \quad \text{Au}(\text{CN})_2^\ominus_{(\text{aq})}. & \textcircled{4} \quad \text{Au(0)} \end{array}}$$

2. Plaçons-nous à la frontière ① / ② : $\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})} + 4 \text{CN}^\ominus_{(\text{aq})} = \text{Au}(\text{CN})_4^\ominus_{(\text{aq})}$

$$\beta = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_4^\ominus]}{[\text{Au}^{3+}] [\text{CN}^\ominus]^4} (C^0)^4$$

$$\text{avec } [\text{Au}(\text{CN})_4^\ominus] = [\text{Au}^{3+}] \text{ et } [\text{CN}^\ominus] = 10^{-14} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{d'où } \beta = \frac{1}{(10^{-14})^4} = \boxed{10^{56} = \beta}$$

3. Sur la droite-frontière ② / ③ : $\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})} + 2 \text{CN}^\ominus_{(\text{aq})} + 2e^\ominus = \text{Au}(\text{CN})_2^\ominus_{(\text{aq})}$

$$E_{23} = E^\ominus (\text{Au}^{3+}/\text{Au}(\text{CN})_2^\ominus) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^\ominus]^2}{[\text{Au}(\text{CN})_2^\ominus] (C^0)^2}$$

$$E_{23} = E^\ominus (\text{Au}^{3+}/\text{Au}(\text{CN})_2^\ominus) - 0,06 \text{ pCN} \quad \text{d'où une pente de } [-0,06 \text{ V / unité pCN}]$$

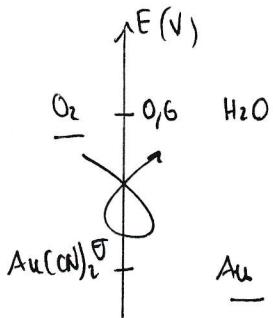
4. $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^\oplus_{(\text{aq})} + 4e^\ominus = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$E = E^\ominus (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} \cdot \frac{[\text{H}^\oplus]^4}{(C^0)^4} \right) = E^\ominus (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} \right) - 0,06 \text{ pH}$$

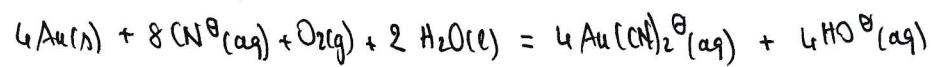
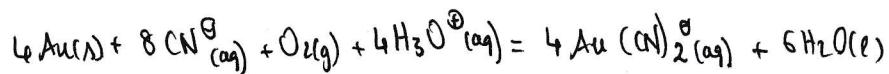
$$\text{Avec } E^\ominus (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V et } P_{\text{O}_2} = P^0 = 1 \text{ bar}, \quad E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

$$\boxed{\text{A pH} = 10,5, \quad E = 1,23 - 0,06 \times 10,5 = 0,6 \text{ V}}.$$

$$\text{On a } \text{pCN} = -\log \frac{[\text{CN}^\ominus]}{C^0} = -\log (1,0 \cdot 10^{-2}) = 2$$



La réaction de l'oxygène sur l'or est thermodynamiquement favorable : l'or est oxydé.



5. Si l'or est transformée en une espèce cyanurée oxydée dissoute sélectivement, la solution aqueuse contenant l'or est ensuite traitée pour récupérer l'or solide (utilisation d'un réducteur comme $\text{Zn}(\text{s})$ par exemple : $2\text{Au}(\text{CN})_2^{\ominus}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) = 2\text{Au}(\text{s}) + \text{Zn}(\text{CN})_2^{2\ominus}$)