

# **DS SCIENCES PHYSIQUES MATHSPÉ**

**calculatrice: autorisée**

**durée: 2 heures**

## **Sujet**

Corrosion humide de l'aluminium.....	2
I. <u>Diagramme potentiel - pH</u> .....	2
A. <u>Diagramme de solubilité asymptotique</u> .....	2
B. <u>Diagramme de solubilité pour une solution de concentration c</u> .....	3
C. <u>Diagramme E-pH</u> .....	3
II. <u>Comportement vis à vis de l'eau</u> .....	3
L'or.....	5
A. <u>Stabilité de Au(I) en solution aqueuse</u> .....	5
B. <u>Diagramme E-pCN</u> .....	5
C. <u>Lixiviation cyanurée</u> .....	6
D. <u>Affinage par électrolyse à anode soluble</u> .....	6

---

# Corrosion humide de l'aluminium

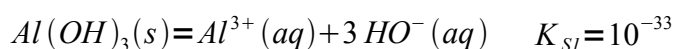
Données à 298K :

Constante de Nernst :  $\ln 10 \times \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V}$

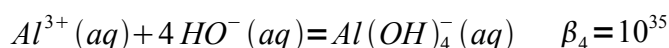
Données électrochimiques :

couple	$H^+ / H_2(g)$	$O_2(g) / H_2O$	$Al^{3+} / Al(s)$
$E^\circ (V)$	0,00	1,23	-1,66

Produit de solubilité de  $Al(OH)_3(s)$  :



Constante de formation de  $Al(OH)_4^-(aq)$  :



Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

## I. Diagramme potentiel - pH

On s'intéresse uniquement aux espèces suivantes:  $Al(s)$  ,  $Al^{3+}(aq)$  ,  $Al(OH)_3(s)$  : hydroxyde d'aluminium et  $Al(OH)_4^-(aq)$  : ion aluminate.

Dans la mesure où l'aluminium existe sous deux formes solubles, l'expression de la solubilité totale  $S_{Al}$  de l'aluminium (III) en moles de  $Al(III)$  dissoutes par litre, est la suivante:

$$S_{Al} = [Al^{3+}] + [Al(OH)_4^-]$$

Elle est définie comme la somme des concentrations de  $Al(III)$  sous toutes ses formes solubles présentes en solution.

Dans la suite,  $c^\circ$  représente la concentration de référence ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) .

### A. Diagramme de solubilité asymptotique

On considère ici une solution saturée en hydroxyde d'aluminium.

1. Exprimer  $S_{Al}/c^\circ$  en fonction de la concentration notée  $h$  en ions  $H_3O^+$  et des constantes d'équilibres données.

On désire tracer le diagramme asymptotique associé à la relation  $p(S_{Al}/c^\circ) = f(pH)$  . On rappelle :  $pS = -\log(S)$  . On distingue deux cas : le premier cas lorsque  $[Al^{3+}] \gg [Al(OH)_4^-]$  et le second cas  $[Al^{3+}] \ll [Al(OH)_4^-]$  .

2. Exprimer  $p(S_{Al}/c^\circ) = f(pH)$  dans le premier cas en négligeant  $[Al(OH)_4^-]$  par rapport à

$[Al^{3+}]$  . Application numérique.

3. Exprimer  $p(S_{Al}/c^{\circ}) = f(pH)$  dans le second cas. Application numérique.
4. Tracer, avec soin, sur la feuille, le diagramme asymptotique entre  $pH=0$  et  $pH=14$  en tenant compte des résultats précédents. Mettre en évidence les portions des deux droites à conserver.
5. En approximant la solubilité à celle fournie par le diagramme asymptotique, déterminer la valeur du  $pH$  pour lequel la solubilité est minimale et déterminer la valeur de cette solubilité minimale. Réponses littérales puis applications numériques.

### B. Diagramme de solubilité pour une solution de concentration c

Une solution acide (  $pH=0$  ) d'ions  $Al^{3+}$  (  $c=10^{-2} mol.L^{-1}$  ) est alcalinisée progressivement par addition d'une solution concentrée en soude (la dilution est négligée).

6. Calculer le pH de début de précipitation ( on néglige  $[Al(OH)_4]^{-}$  par rapport à  $[Al^{3+}]$  )
7. Calculer le pH de fin de redissolution ( on néglige  $[Al^{3+}]$  par rapport à  $[Al(OH)_4]^{-}$  ).
8. Dans quel intervalle de  $pH$  observe-t-on la présence de l'hydroxyde  $Al(OH)_3(s)$  .
9. A partir de la loi  $p(S_{Al}/c^{\circ}) = f(pH)$  , calculer précisément la valeur du  $pH$  pour laquelle la solubilité est minimale et la valeur de cette solubilité minimale.
10. Tracer le diagramme  $p(S_{Al}/c^{\circ}) = f(pH)$  pour cette solution entre  $pH=0$  et  $pH=14$  .  
En présence de précipité, sauf au voisinage du pH de solubilité minimale, on assimilera le diagramme au diagramme asymptotique. On indiquera clairement les précisions apportées au cours de cette étude par rapport à l'étude précédente (diagramme asymptotique).

### C. Diagramme E-pH

11. Tracer le diagramme primitif (nombre d'oxydation de  $Al$  ,  $pH$  )
12. Écrire les différentes réactions d'oxydation de l'aluminium en fonction du  $pH$  de la solution ( comprendre : *écrire les demi-réactions pour les couples redox faisant intervenir  $Al(s)$*  ), puis donner les expressions correspondantes du potentiel d'équilibre  $E$  en fonction du  $pH$  , des potentiels standard des différents couples étudiés et éventuellement de concentrations en espèces solubles .
13. En utilisant les résultats précédents, tracer le diagramme potentiel-pH de l'aluminium pour une concentration totale en aluminium dissous égale à  $c=10^{-2} mol.L^{-1}$  . On donnera les expressions numériques pour les différentes frontières redox et on identifiera les différentes zones apparaissant sur le diagramme.

## II. Comportement vis à vis de l'eau

On considère une plaque d'aluminium recouverte d'une couche d'alumine. Pour interpréter les phénomènes, cette couche est supposée équivalente à une couche d'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$  (ou  $Al_2O_3, 3H_2O$  ) qui protège a priori l'aluminium.

14. Rappeler puis tracer sur le diagramme potentiel-pH précédent les potentiels de l'eau relatifs aux

couples  $H^+/H_2(g)$  et  $O_2(g)/H_2O$  .

15. L'aluminium peut-il être attaqué en solution aqueuse?

16. Reporter, sur le diagramme potentiel - pH, les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation, après avoir rappelé le sens de ces termes.

---

# L'or

Données à 298 K:

Constante de Nernst :  $\ln 10 \times \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V}$

Masse molaire :  $M(\text{Au}) = 197 \text{ g.mol}^{-1}$

Données électrochimiques :

couple	$\text{Au}^{3+} / \text{Au}(s)$	$\text{Au}^{3+} / \text{Au}^+$	$\text{Au}^+ / \text{Au}(s)$
$E^\circ (\text{V})$	1,50	1,41	1,68

$\text{O}_2(g) / \text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}(s)$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} / \text{Zn}(s)$	
1,23	-0,76	-1,26	

Constantes globales de formation

$$\beta([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = 10^{38}$$

$$\beta([\text{Au}(\text{CN})_4]^-) = 10^{56}$$

Les déchets électroniques (ou scraps) sont considérés comme des matériaux intéressants à recycler car ils contiennent d'une part des métaux précieux :  $\text{Au}$  (2 à 3 g/tonne),  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pt}$  ... et d'autre part des métaux lourds, dangereux pour l'environnement. A titre de comparaison, la teneur moyenne des minerais naturels d'or est de 5g / tonne... Après démantèlement, suivi d'un traitement mécanique, un des procédés de recyclage de l'or à partir de scraps consiste en un traitement hydrométallurgique.

## A. Stabilité de Au(I) en solution aqueuse

En solution aqueuse, outre l'or métallique, on rencontre l'or au degré d'oxydation I et au degré d'oxydation III.

1. En considérant les valeurs des potentiels standard, quel équilibre chimique peut-on écrire entre ces différentes espèces ? Écrire la réaction et indiquer comment s'appelle cette réaction.

En présence d'ions cyanure  $\text{CN}^-$ , les ions de l'or forment les complexes :  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  et  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ .

2. Calculer les potentiels standard des couples :  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- / \text{Au}$  (noté  $E^{\circ'}_1$ ) et  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^- / [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (noté  $E^{\circ'}_2$ ).
3. Quel est l'effet des ions cyanure sur la stabilité de  $\text{Au}^+$  en solution aqueuse ?

## B. Diagramme E-pCN

Le diagramme  $E - p\text{CN}$  de l'or est un analogue des diagrammes  $E - pH$ . Il est adapté à

l'étude de phénomènes engageant l'or ou ses ions en milieu cyanuré ( $CN^-$ ). En abscisse figure la valeur de  $pCN = -\log[CN^-]$ . La concentration de tracé est prise égale à  $c_{tra} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . La température est fixée à  $25^\circ C$ .

4. Identifier chacune des espèces présentes dans le diagramme. Attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité (existence ou prédominance) en justifiant succinctement. On raisonnera par analogie avec les diagrammes potentiel-pH.
5. Déterminer à l'aide du diagramme la valeur de la constante globale de formation du complexe  $[Au(CN)_4]^-$ , la comparer avec celle donnée en annexe.
6. Déterminer par calcul le coefficient directeur de la droite séparant les domaines 2 et 3.

### C. Lixiviation cyanurée

On cherche à utiliser le diagramme pour comprendre le procédé d'extraction de l'or métallique des minerais. On opère pour une valeur fixée  $[CN^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (et  $pH = 10,5$ ), on injecte du dioxygène sous la pression de  $0,2 \text{ bar}$ .

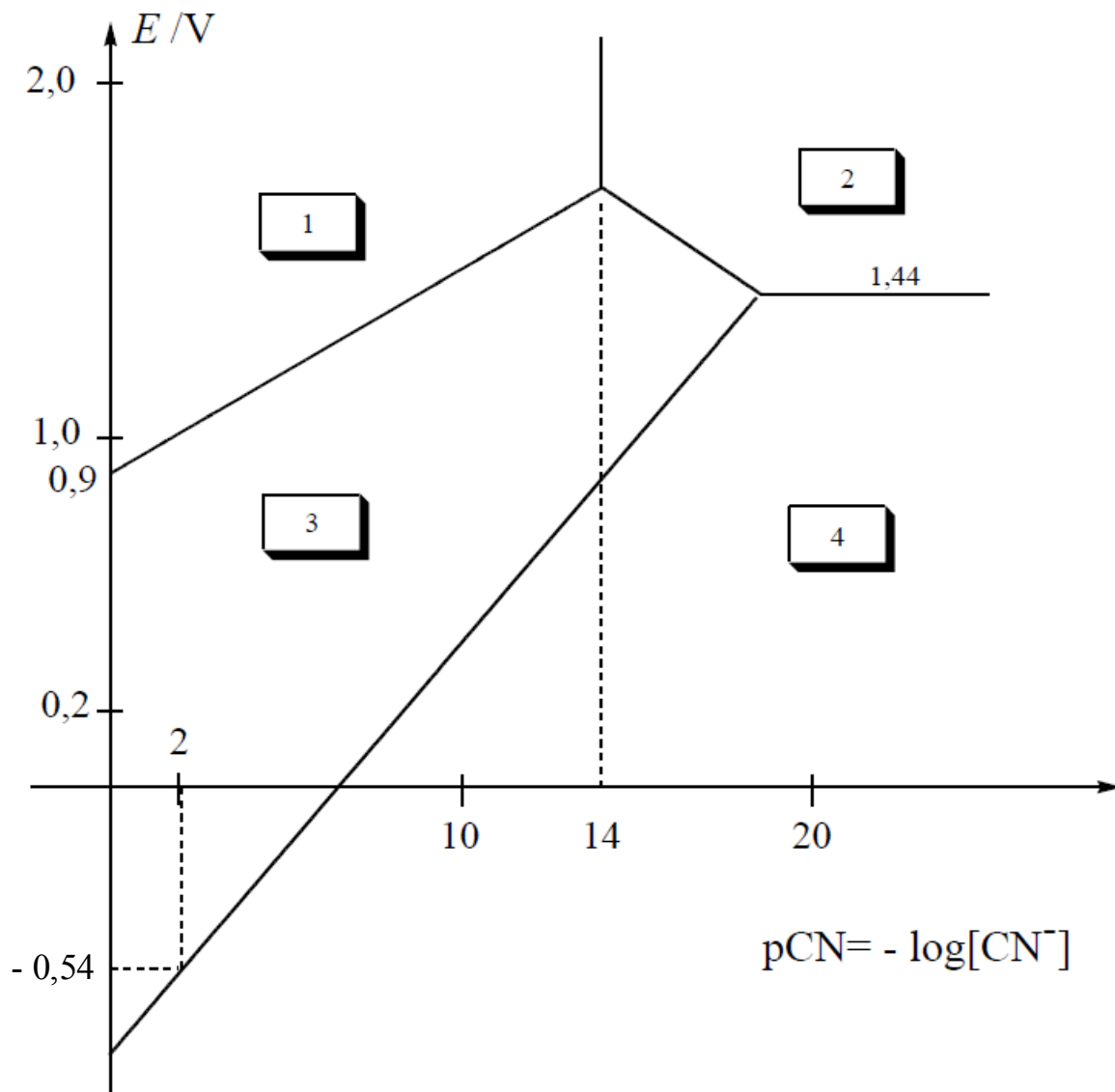
7. Calculer dans ce procédé le potentiel d'oxydoréduction relatif au couple  $O_2(g)/H_2O$ . Que se passe-t-il au contact de l'or ? Justifier succinctement en utilisant le diagramme puis proposer une équation de la réaction.
8. Du zinc métallique en poudre est ensuite ajouté à la solution. Écrire l'équation-bilan de la réaction. Cette réaction est-elle quantitative ? (On justifiera sans calcul).
9. En pratique l'or formé se dépose sur des particules de zinc qui ne sont pas totalement consommées par la réaction précédente. Proposer un moyen pour éliminer ce zinc métallique résiduel et récupérer ainsi l'or. Écrire l'équation-bilan de la réaction.

### D. Affinage par électrolyse à anode soluble

Pour obtenir de l'or de grande pureté, on opère par électrolyse à anode soluble. Le métal à purifier contient par exemple  $Au$  et  $Ag$ , et l'électrolyte est une solution aqueuse contenant :  $H_3O^+$ ,  $Cl^-$  et  $Au^{3+}$  ...etc.

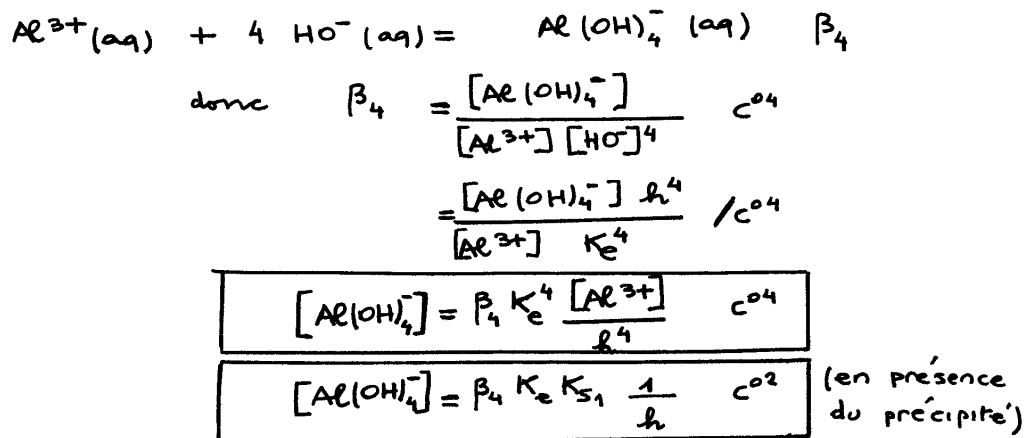
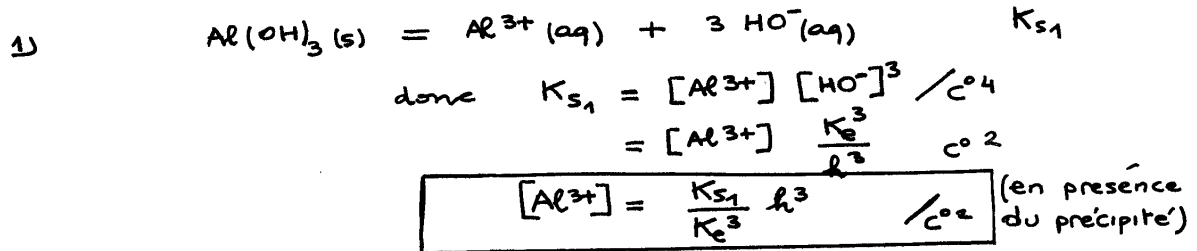
Cette méthode permet d'obtenir de l'or à 999,9/1000.

10. Expliquer à l'aide d'un schéma le principe de l'affinage par électrolyse à anode soluble dans le cas de l'or. De quoi sont respectivement constituées l'anode et la cathode ?
11. Pour une densité de courant de  $600 \text{ A.m}^{-2}$ , on applique une différence de potentiel de  $0,64 \text{ V}$ . Déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire au raffinage de  $1 \text{ kg}$  d'or. Pour simplifier on considérera que le rendement faradique  $\rho_f = 1$ .



Réponses

Corrosion humide de l'aluminium



Finalement, en présence du précipité :

$$S_{\text{Al}} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al(OH)}_4^-]$$

$$= \frac{K_{s1}}{K_e^3} h^3 \frac{1}{c^0} + \beta_4 K_e K_{s1} \frac{1}{h} c^0$$

$\frac{S_{\text{Al}}}{c^0} = \frac{K_{s1}}{K_e^3} \left( \frac{h}{c^0} \right)^3 + \beta_4 K_e K_{s1} \frac{1}{\left( \frac{h}{c^0} \right)}$

$$2) \quad \text{cas } [\text{Al}^{3+}] \gg [\text{Al(OH)}_4^-]$$

$$\frac{S_{\text{Al}}}{c^0} = \frac{K_{s1}}{K_e^3} \left( \frac{h}{c^0} \right)^3$$

En prenant le  $(-\log)$  on obtient :

$p(S_{\text{Al}}/c^0) = pK_{s1} - 3 pK_e + 3 pH$

A.N.

$$= 33 - 3 \times 14 + 3 pH$$

$p(S_{\text{Al}}/c^0) = 3 pH - 9$



3) cas  $[Al^{3+}] \ll [Al(OH)_4^-]$

$$\frac{S_{Al}}{c^0} = \beta_4 K_e K_{S1} \frac{1}{(h/c^0)}$$

$$p(S_{Al}/c^0) = -\log \beta_4 + pK_e + pK_{S1} - pH$$

A.N.  $= -35 + 14 + 33 - pH$

$$p(S_{Al}/c^0) = 12 - pH$$

4)

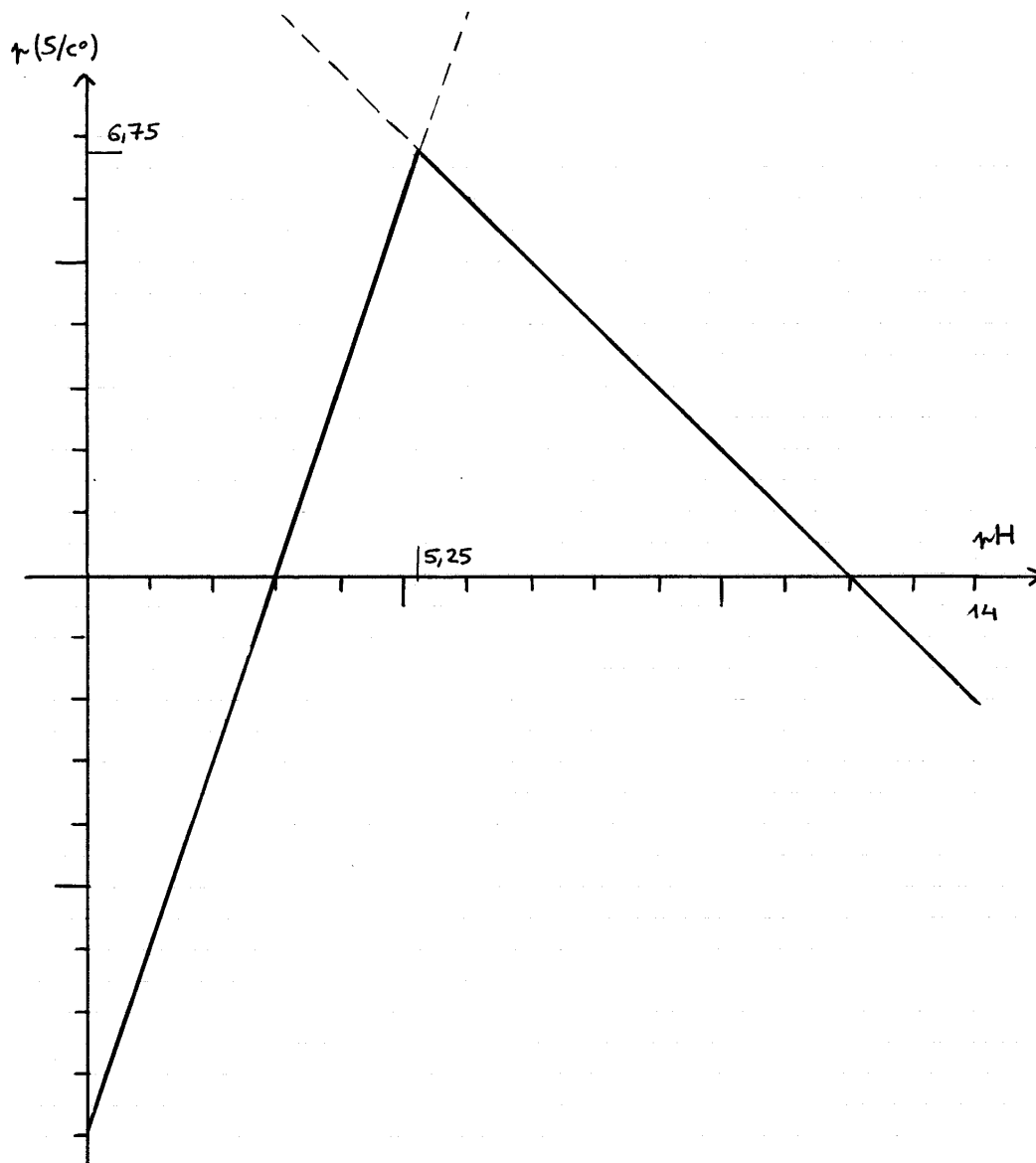


diagramme asymptotique

Le point de rencontre des deux droites correspond à :

$$p(S_{Al}/c^0) = pK_{S_1} - 3 pK_e + 3 pH = -\log \beta_4 + pK_e + pK_{S_1} - pH$$

donc

$$\begin{aligned} pH &= pK_e - \frac{1}{4} \log \beta_4 \\ &= 5,25 \end{aligned}$$

On a alors, en reportant dans  $p(S_{Al}/c^0)$

$$\begin{aligned} p(S_{Al}/c^0) &= pK_{S_1} - \frac{3}{4} \log \beta_4 \\ &= 6,75 \end{aligned}$$

On voit aussi que  $[Al^{3+}]$  est en  $h^3$  alors que  $[Al(OH)_4^-]$  est en  $\frac{1}{h}$ . Donc :

$[Al^{3+}]$  prédomine pour  $h$  élevé soit pour  $pH < 5,25$   
 $[Al(OH)_4^-]$  prédomine pour  $h$  faible soit pour  $pH > 5,25$   
 d'où les deux parties de droite retenues.

- 5) La solubilité minimale correspond à  $p(S/c^0)$  maximal.  
 Donc, en assimilant la solubilité à celle fournie par le diagramme asymptotique, on se trouve au point d'intersection déterminé précédemment.

$$\begin{aligned} pH &= 5,25 \\ S_{min} &= 10^{-6,75} \text{ mol L}^{-1} \\ &= 0,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

- 6) Il y a précipité si :

$$\begin{aligned} S_{Al} &< c \\ p(S_{Al}/c^0) &> p(c/c^0) \end{aligned}$$

Pour le  $pH$  de début de précipitation, on néglige  $[Al(OH)_4^-]$   
 donc on peut utiliser l'étude précédente concernant le diagramme asymptotique :

$$pK_{S_1} - 3 pK_e + 3 pH = p(c/c^0)$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_e - \frac{1}{3} (\text{p}K_{S_1} - \text{p}(c/c^0)) \\ &= 3,67 \end{aligned}$$

7) Pour le pH de fin de redissolution, on néglige  $[\text{Al}^{3+}]$  donc en utilisant le diagramme asymptotique

$$-\log \beta_4 + \text{p}K_e + \text{p}K_{S_1} - \text{pH} = \text{p}(c/c^0)$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_e + \text{p}K_{S_1} - \log \beta_4 - \text{p}(c/c^0) \\ \text{pH} &= 10,0 \end{aligned}$$

8) Il y a donc précipité pour

$$3,67 < \text{pH} < 10,0$$

9) En utilisant plutôt :

$$y = \frac{S_{Al}}{c^0} = \frac{K_{S_1}}{K_e^3} \left( \frac{c}{c^0} \right)^3 + \beta_4 K_e K_{S_1} \frac{1}{(h/c^0)}$$

on dérive par rapport à  $\left( \frac{c}{c^0} \right) = x$  pour trouver l'extremum exact

$$\frac{dy}{dx} = \frac{K_{S_1}}{K_e^3} 3x^2 + \beta_4 K_e K_{S_1} \times \frac{-1}{x^2}$$

nul pour

$$x^4 = \frac{\beta_4 K_e^4}{3}$$

$$4 \text{pH} = 4 \text{p}K_e - \log \beta_4 + \log 3$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_e - \frac{1}{4} \log \beta_4 + \frac{1}{4} \log 3 \\ &= 5,25 + 0,12 \\ &= 5,37 \end{aligned}$$

En reportant dans  $S_{Al}$ , on trouve la solubilité minimale

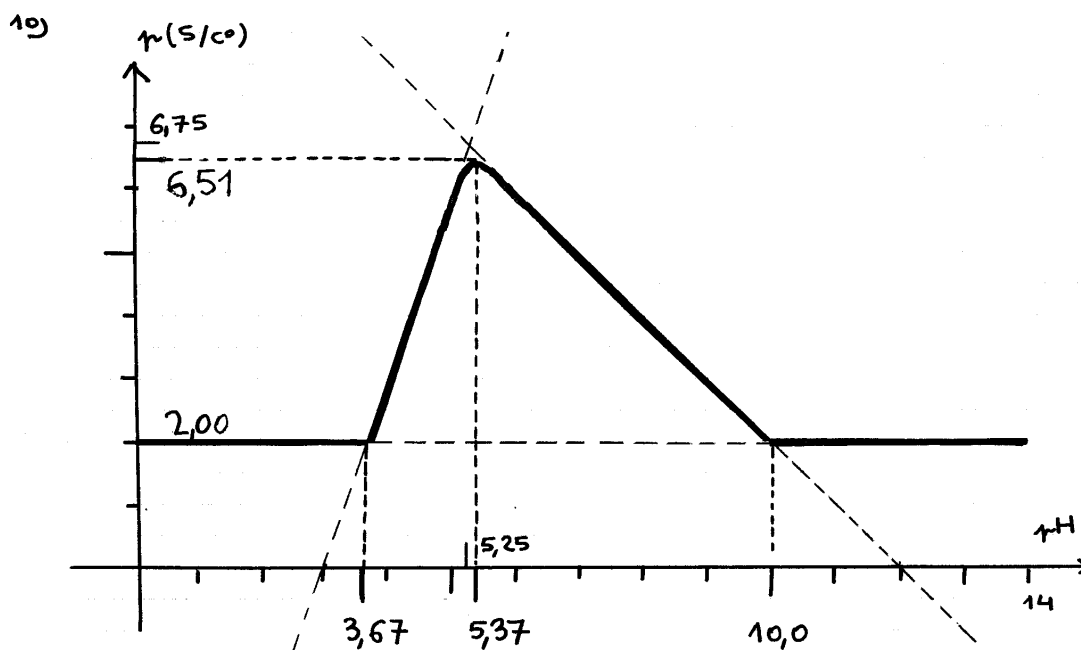
$$\begin{aligned} \frac{S_{Al}}{c^0} &= \frac{K_{S_1}}{K_e^3} \frac{\beta_4^{3/4} K_e^3}{3^{3/4}} + \beta_4 K_e K_{S_1} \frac{3^{1/4}}{\beta_4^{1/4} K_e} \\ &= K_{S_1} \beta_4^{3/4} 4 \cdot 3^{-3/4} \end{aligned}$$

$$\text{p}(S_{Al}/c^0) = \text{p}K_{S_1} - \frac{3}{4} \log \beta_4 - \log 4 + \frac{3}{4} \log 3$$

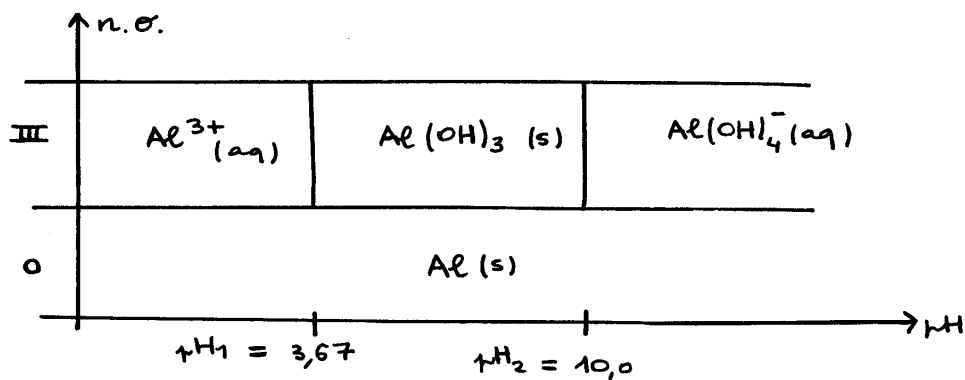
$$\begin{aligned} p(S_{Al}/C_0) &= 6,75 - 0,24 \\ &= 6,51 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{\min} &= 10^{-6,51} \text{ mol L}^{-1} \\ &= 0,31 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

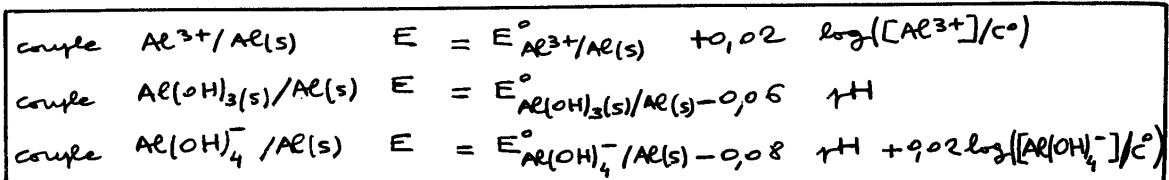
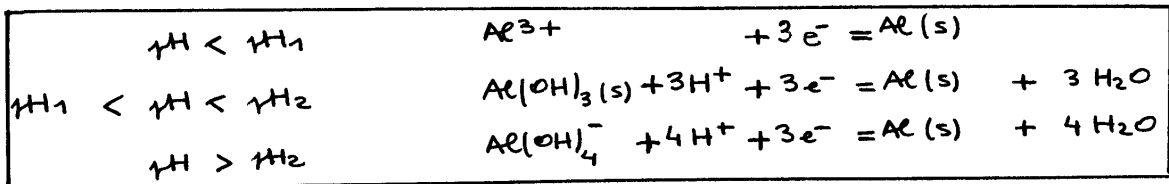
Les résultats restent très voisins des résultats approchés.



11) En utilisant les résultats précédents, on a donc (pour une concentration totale  $C = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ )



12)



13) Les frontières pH sont connues.  
On cherche les frontières redox par continuité

$\text{Al}^{3+}/\text{Al(s)}$   $E = -1,66 + 0,02 \log 10^{-2}$

$E/V = -1,70$

$\text{Al(OH)}_3(\text{s})/\text{Al(s)}$

continuité pour  $\text{pH}_1 = 3,67$   $E_1 = -1,70 \text{ V}$   
 $E^\circ_{\text{Al(OH)}_3(\text{s})/\text{Al(s)}} - 0,06 \text{ pH}_1 = -1,70$

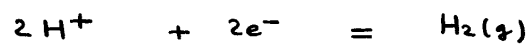
$E/V = -1,48 - 0,06 \text{ pH}$

$\text{Al(OH)}_4^-/\text{Al(s)}$

continuité pour  $\text{pH}_2 = 10,0$   $E_2 = -1,48 - 0,06 \times 10$   
 $= -2,08 \text{ V}$   
 $A - 0,08 \text{ pH}_2 = -2,08$

$E/V = -1,28 - 0,08 \text{ pH}$

(voir diagramme page suivante)

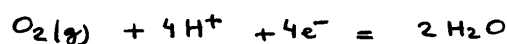
14)  $\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})$ 

$$E/V = 0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2/c^\circ}{P_{\text{H}_2}/P^\circ}$$

on choisit  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$

$E/V = -0,06 \text{ pH}$

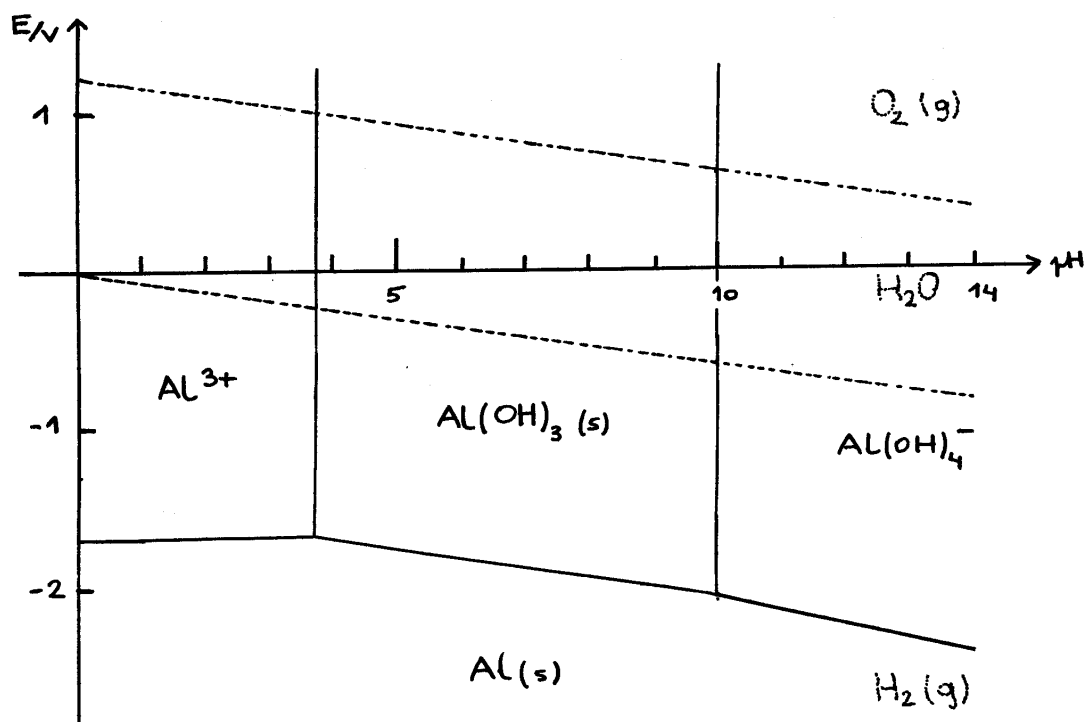
$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}$



$$E/V = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log \left[ (P_{\text{O}_2}/P^\circ) ([\text{H}^+]^4/c^\circ) \right]$$

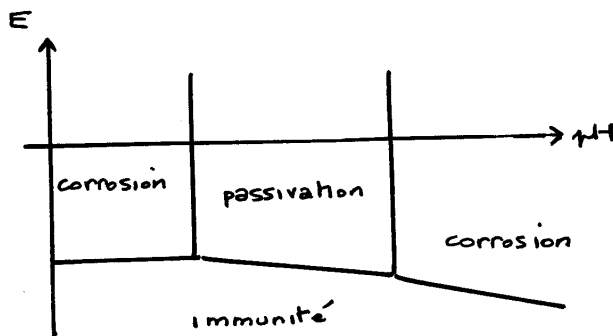
on choisit  $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$

$E/V = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$



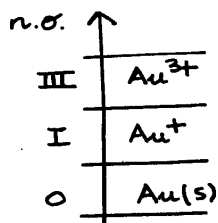
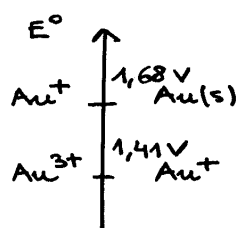
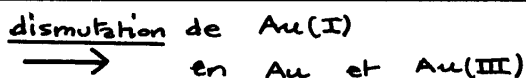
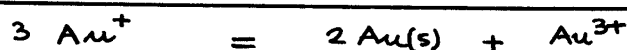
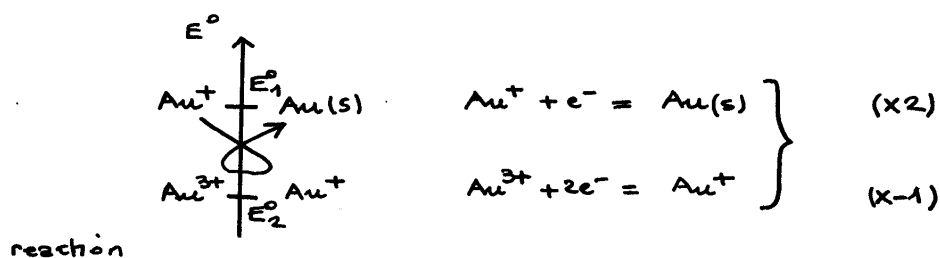
- 15) Al n'a pas de domaine commun avec  $H_2O$ , il doit donc être attaqué par l'eau. En réalité, pour les pH "moyens", la couche d'  $AL(OH)_3(s)$  formée le protège.

- 16) immunité : on se trouve dans le domaine du métal  
corrosion : " " d'une espèce soluble  
passivation : " " d'une espèce solide autre que le métal. Cette espèce peut protéger le métal de l'attaque ultérieure.

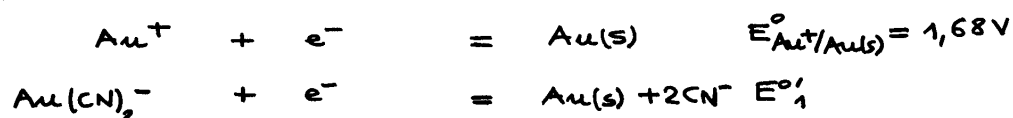


L'or

1) On considère les potentiels standard successifs

donc  $E^\circ_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}$  et  $E^\circ_{\text{Au}^+/\text{Au(s)}}$ En se contentant des potentiels standard et en appliquant la règle du  $\gamma$ , on prévoit la réaction :2) On se place en présence d'ions  $\text{CN}^-$ .couples I/O

On peut écrire les deux équilibres (demi-réactions)



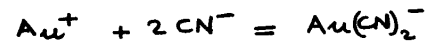
Le potentiel de la solution s'écrit de deux façons :

$$E = E^{\circ}_{\text{Au}^+/\text{Au(s)}} + \frac{0,06}{1} \log [\text{Au}^+]$$

et

$$E = E^{\circ}_1 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2}$$

On tient compte de



avec :

$$\beta [\text{Au}(\text{CN})_2^-] = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Au}^+][\text{CN}^-]^2}$$

$$= E^{\circ}_1 + \frac{0,06}{1} \log (\beta [\text{Au}^+])$$

$$= E^{\circ}_1 + 0,06 \log \beta + \frac{0,06}{1} \log [\text{Au}^+]$$

Finalement :

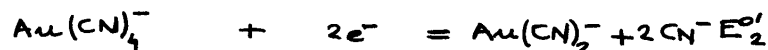
$$E^{\circ}_1 = E^{\circ}_{\text{Au}^+/\text{Au(s)}} - 0,06 \log \beta [\text{Au}(\text{CN})_2^-]$$

$$\text{A.N.} = 1,68 - 0,06 \times 38$$

$$E^{\circ}_1 = -0,60 \text{ V}$$

### couples III / I

On peut écrire les deux équilibres (demi-réactions)



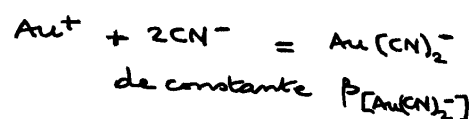
Le potentiel de la solution s'écrit de deux façons

$$E = E^{\circ}_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Au}^{3+}]}{[\text{Au}^+]}$$

et

$$E = E^{\circ}_2 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Au}(\text{CN})_4^-]}{[\text{Au}(\text{CN})_2^-][\text{CN}^-]^2}$$

On tient compte de



et de



$$\begin{aligned}
 & \left| \begin{array}{l} \text{Au}^{3+} + 4 \text{CN}^- = \text{Au}(\text{CN})_4^- \\ \text{de constante } \beta[\text{Au}(\text{CN})_4^-] \end{array} \right. \\
 & = E_2^{o'} + 0,03 \log \left( \frac{\beta[\text{Au}(\text{CN})_4^-] [\text{Au}^{3+}]}{\beta[\text{Au}(\text{CN})_2^-] [\text{Au}^+]} \right) \\
 & = E_2^{o'} + \frac{0,06}{2} \log \frac{\beta[\text{Au}(\text{CN})_4^-]}{\beta[\text{Au}(\text{CN})_2^-]} + 0,03 \log \frac{[\text{Au}^{3+}]}{[\text{Au}^+]}
 \end{aligned}$$

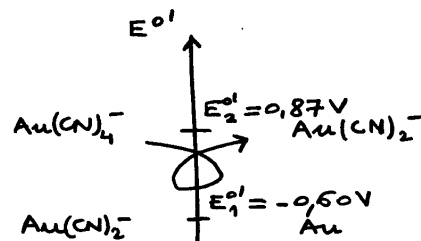
Finalement

$$E_2^{o'} = E^{\circ}_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+} + 0,03 \left( \log \beta[\text{Au}(\text{CN})_2^-] - \log \beta[\text{Au}(\text{CN})_4^-] \right)$$

$$\text{A.N.} \quad = 1,41 + 0,03 ( 38 - 56 )$$

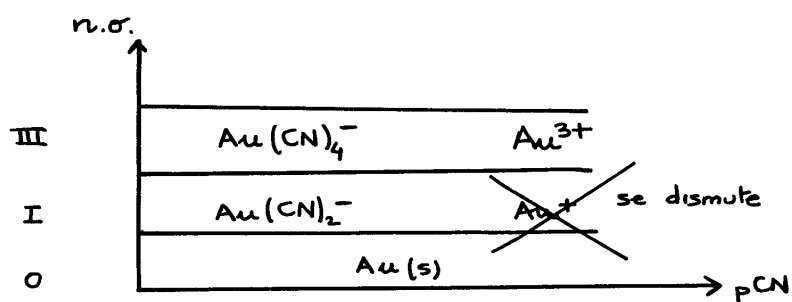
$$E_2^{o'} = 0,87 \text{ V}$$

- 3) En présence d'ions cyanure les potentiels standard I/O et III/I s'inversent donc

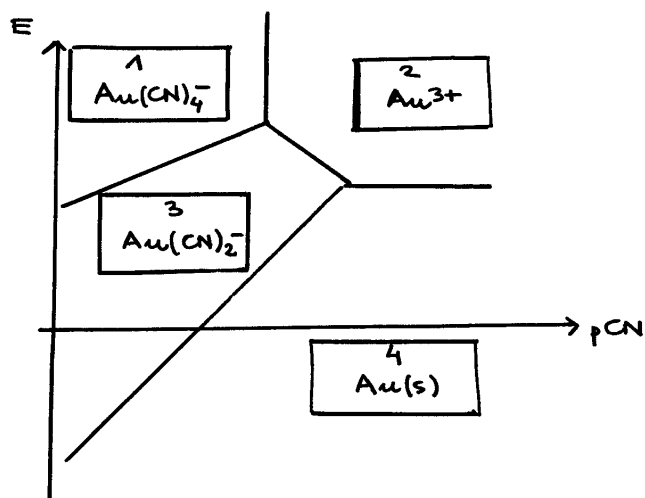


L'or au n.o. (I) complexé en  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  est parfaitement stable. C'est la réaction de médianisation qui est très favorisée.

- 4) On trace le diagramme primitif n.o. en fn de pCN (plus  $[\text{CN}^-]$  est élevé, plus les corps sont complexés correspondant à  $\text{pCN} = -\log[\text{CN}^-]$  faible)



les domaines :



5) A la frontière  $\text{Au(CN)}_4^- / \text{Au}^{3+}$  on a  $\text{pCN} = 14$



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

et équilibre de Au soluble donc

$$[\text{Au}^{3+}] = [\text{Au(CN)}_4^-] = \frac{c}{2}$$

$$\text{d'où } \beta = \frac{c/2}{c/2 [\text{CN}^-]^4_{\text{frontière}}}$$

$$\log \beta = 4 \text{ pCN}_{\text{frontière}}$$

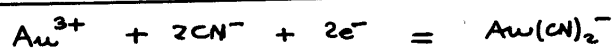
$$\text{A.N.} \quad = 4 \times 14$$

$$= 56$$

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

on retrouve bien la donnée de l'énoncé.

6) A la frontière  $\text{Au}^{3+} / \text{Au}(\text{CN})_2^-$ , on écrit la demi-réaction:



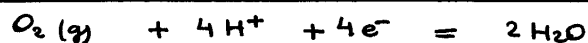
$$E = E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}(\text{CN})_2^-}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-]^2}{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}$$

$$E = E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}(\text{CN})_2^-}^{\circ} - 0,06 \text{ pCN} + 0,03 \log \frac{[\text{Au}^{3+}]}{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]}$$

La pente dans le diagramme  $E - \text{pCN}$  est donc:

$$\text{pente: } -0,06$$

7) → Couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$   
(g)



$$E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{0,06}{4} \log ([\text{H}^+]^4 \frac{P_{\text{O}_2}}{P^{\circ}})$$

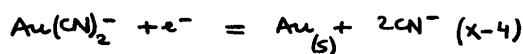
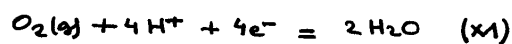
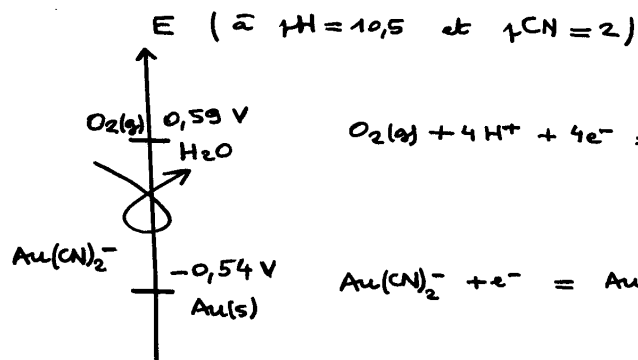
$$E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \log \frac{P_{\text{O}_2}}{P^{\circ}}$$

A.N.

$$= 1,23 - 0,06 \times 10,5 + 0,015 \log 0,2$$

$$E = 0,59 \text{ V}$$

→ on a ici  $\text{pCN} = 2,0$

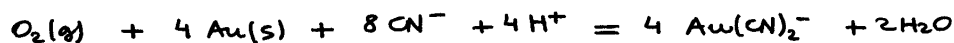


$\text{O}_2(\text{g})$  oxyde  $\text{Au}_{(s)}$  en  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$

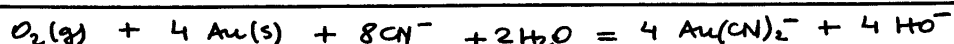
(démonstration :

- soit en considérant les domaines de  $O_2(g)$  et  $Au(s)$  disjoints.
- soit en utilisant la règle du  $\gamma$  )

réaction (écrite en partant des deux  $1/2$  réactions)



en tenant compte du milieu basique:



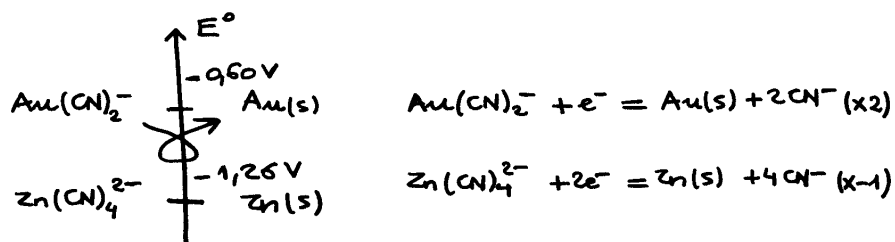
remarque :

- La valeur  $-0,54V$  a été obtenue sur le diagramme fourni  $E-pCN$
- Elle était prévisible (cf question 2, couple I/O)  

$$E = E'_1 + 0,06 \log \frac{[Au(CN)_2^-]}{[CN^-]^2} \rightarrow 10^3$$

$$= -0,60 + 0,06 = -0,54 V \rightarrow (10^{-2})^2$$

8) En se contentant à nouveau des potentiels standard pour prévoir les réactions :

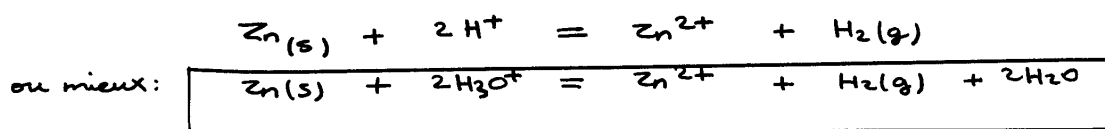


on peut prévoir la réaction :

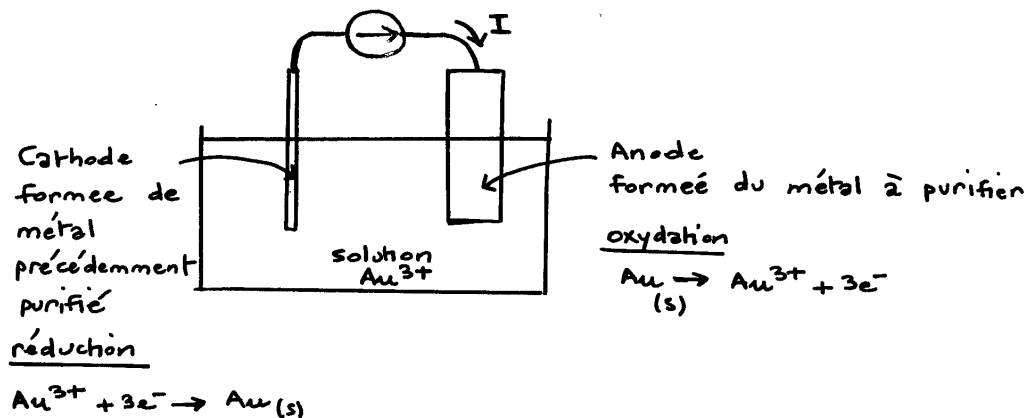


L'écart entre les  $E^\circ$  est important. La réaction peut être considérée comme quantitative.

9) On peut envisager de traiter le résidu solide par de l'acide dilué (sulfurique par exemple) qui attaque  $Zn(s)$  pour donner un dégagement de  $H_2(g)$  et du  $Zn^{2+}(aq)$ .



10)



L'or se dissout à l'anode et va se déposer (sans les impuretés) à la cathode.

11) Pour une masse  $m$  d'or, correspondant à  $\frac{m}{M_{\text{Au}}}$  moles d'or, il faut  $\frac{3m}{M_{\text{Au}}}$  moles d'électrons

donc la quantité d'électricité est  $Q = \frac{3m}{M_{\text{Au}}} F$  (cf rendement 100%)

et l'énergie consommée est  $QU$

$$W = \frac{3m}{M_{\text{Au}}} F U$$

A.N.  $= 3 \frac{1}{0,197} 96500 0,64$

$$W = 0,94 \cdot 10^6 \text{ J}$$