

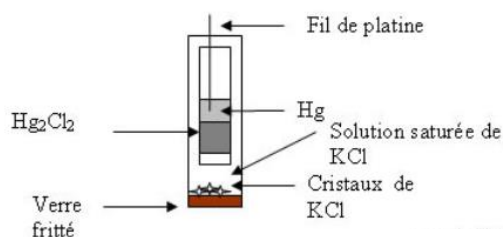
PSI 19 - 20*
TD CHIMIE N°1
Révisions d'Oxydo-Réduction

EXERCICE 1 : Potentiels d'électrode

- Pour chaque espèce rencontrée, vous donnerez le nombre d'oxydation de l'élément correspondant (hors O et H)
- Pour chaque exemple vous indiquerez quelles sont les grandeurs thermodynamiques nécessaires à la résolution ; les valeurs numériques correspondantes seront données au fur et à mesure du TD.

Déterminer la valeur du potentiel pris par une électrode :

- de platine plongée dans une solution contenant des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et des ions Cr^{3+} en même concentration ;
- de cuivre plongée dans une solution d'ions cuivriques Cu^{2+} de concentration 0.001 mol.L^{-1} ;
- d'argent dans une solution contenant des ions argent de concentration 0.001 mol.L^{-1} et des ions Cl^- de concentration 0.01 mol.L^{-1} ;
- au calomel saturé :



Pourquoi peut-on dire que l'expression « électrode au calomel saturé » est impropre ? Montrer qu'il s'agit en fait d'une partie de pile dont on identifiera les différents éléments ; pourquoi ce dispositif est-il utilisé comme référence ?

- de platine plongée dans une solution contenant des ions Fe^{2+} et des ions Fe^{3+} de concentration 0.001 mol.L^{-1} et d'ions CN^- de concentration 0.1 mol.L^{-1} . Les ions du fer donnent des complexes hexacoordinés avec les ions cyanures.

EXERCICE 2 : Chimie de l'or (Mines-Ponts PSI 2009)

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

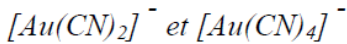
- 1- Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome d'or. Identifier les électrons de valence de l'or.
- 2- L'or constitue une exception à l'application de ces règles. Une stabilisation énergétique assez forte se produit si les orbitales *d* sont totalement remplies. En déduire la configuration électronique réellement observée pour l'atome d'or dans l'état fondamental.
- 3- L'or métallique cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (C.F.C.). Les atomes d'or, occupant les noeuds de ce réseau, sont supposés être des sphères rigides de rayon $R(\text{Au})$. Fournir une représentation perspective de la maille conventionnelle. Situer précisément les atomes d'or.

4- La structure est dite *compacte*. Que signifie cette affirmation ? Calculer numériquement le paramètre de maille a associé à la maille conventionnelle.

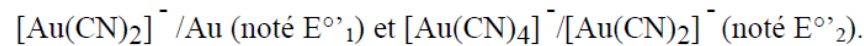
En solution aqueuse, outre l'or métallique, on rencontre l'or au degré d'oxydation I et au degré d'oxydation III.

5- En considérant les valeurs des potentiels standard, quel équilibre chimique peut-on écrire entre ces différentes espèces ? Comment s'appelle cette réaction ?

En présence d'ions cyanure, les ions de l'or forment les complexes :



6- Calculer les potentiels standard des couples :



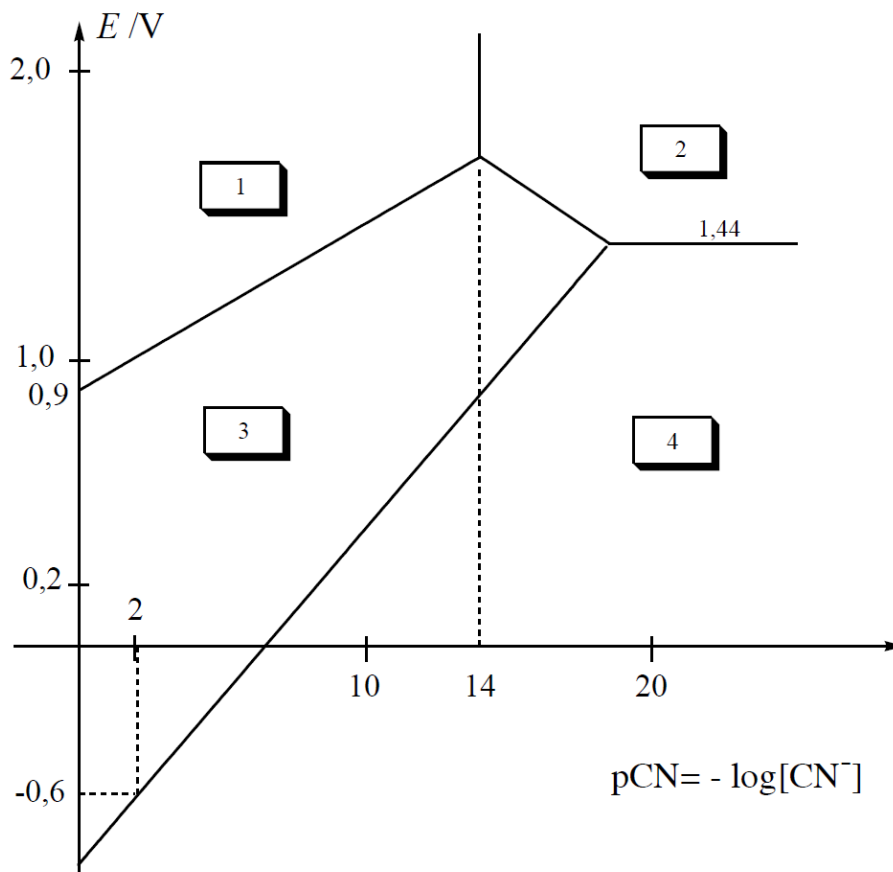
Quel est l'effet des ions cyanure sur la stabilité de Au^+ en solution aqueuse ?

Les déchets électroniques (ou scraps) sont considérés comme des matériaux intéressants à recycler car ils contiennent d'une part des métaux précieux : Au (2 à 3 g/ tonne), Ag, Pt...et d'autre part des métaux lourds, dangereux pour l'environnement. A titre de comparaison, la teneur moyenne des minerais naturels d'or ont une teneur moyenne 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.

Lixiviation cyanurée :

Le diagramme E-pCN 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°C.



7- 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.

8- Déterminer à l'aide du diagramme la valeur de la constante globale de formation du complexe $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$, la comparer avec celle donnée en annexe.

9- Déterminer par calcul le coefficient directeur de la droite séparant les domaines 2 et 3.

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

10- Calculer dans ce procédé le potentiel d'oxydoréduction relatif au couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ (avec une décimale). Que se passe-t-il au contact de l'or ? Justifier succinctement en utilisant le diagramme puis proposer une équation de la réaction.

11- Du zinc métallique en poudre est ensuite ajouté à la solution. Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Cette réaction est-elle quantitative ? (On justifiera sans calcul).

En pratique l'or formé se dépose sur les 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. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante de Nernst à 298 K : $\ln 10 \times \frac{RT}{F} = 0,06 \text{ V}$

Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$

Numero atomique : $Z(\text{Au})=79$

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

Rayon atomique : $R(\text{Au})= 144 \text{ pm}$

Chimie des solutions :

Potentiels standard à 298 K:

$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}(\text{s}))=1,50 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+)= 1,41 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}(\text{s}))= 1,68 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O})= 1,23 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s}))= -0,76 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}/\text{Zn}(\text{s}))= -1,26 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s}))=0,22 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1,36 \text{ V}$

Constantes globales de formation:

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

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

$$\beta([\text{Au}(\text{Cl})_4]^-) = 10^{22}$$