

Problème VII :

Obtention d'or pur

Le procédé d'amalgame de l'or consiste à broyer finement le minerai puis à le mettre au contact de mercure liquide. L'or est alors dissout et on obtient un amalgame Au-Hg. La fraction molaire de l'or dans l'amalgame est de 0,05. L'amalgame est ensuite chauffé à 630 K, dans une enceinte de volume fixé, afin d'éliminer le mercure, plus volatil que l'or, et obtenir celui-ci à l'état de solide pur, en équilibre avec un gaz composé de vapeur de mercure et d'or, sous une pression de 1 bar.

I- Obtention d'or issu d'un gisement primaire

- I-1** Donner l'expression du potentiel chimique d'un solide pur et en mélange de fraction molaire x_s , sous une pression P et température T . Préciser la signification des termes intervenant dans l'expression du potentiel chimique. Même question pour un gaz, considéré comme parfait.
- I-2** Quelle relation a-t-on entre ces deux potentiels dans l'enceinte chauffée à 630 K ? En déduire la pression de vapeur de l'or à 630 K.
- I-3** Evaluer la perte d'or dans la vapeur en calculant :
- a-** La pression de mercure dans l'enceinte à 630 K.
 - b-** Le rapport des nombres de moles d'or et de mercure dans la phase vapeur.
 - c-** Le rapport du nombre de moles d'or évaporé et de celui initialement utilisé.
- I-4** Comment procéder pour « réparer » un bijou en or qui aurait reçu une goutte de mercure ?

II- Obtention d'or à l'état très dispersé

Lorsque les paillettes d'or sont trop petites pour être récupérées manuellement, la récupération d'or se fait alors par fusion au plomb, suivie d'une coupellation. Le minerai est mis en contact avec le plomb fondu sous une pression de 1 bar. L'or se dissout dans le plomb liquide et on obtient une solution d'or dans le plomb. La coupellation est alors l'opération consistant à chauffer la solution obtenue dans une coupelle afin d'oxyder le plomb en oxyde de plomb (II) PbO qui se retrouve adsorbé sur la coupelle. L'or est ainsi obtenu à l'état pur.

- II-1** Donner l'équation-bilan de l'oxydation du plomb (II), rapportée à une mole d'oxyde. L'enthalpie libre standard de cet oxyde vaut $-188 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K.
- II-2** On suppose que du plomb est laissé à l'air sous une pression de 1 bar et à 298 K.

Problème

- a-* Calculer l'affinité chimique de la réaction d'oxydation de PbO rapportée à une mole d'oxyde à 298 K dans les conditions décrites ci-dessus. Comment évolue le système ?
- b-* Est-ce en accord avec l'observation de plomb solide dans la vie courante ?

III- Cyanuration de l'or

Les procédés de purification de l'or au mercure et au plomb ayant été progressivement abandonnés, ont été remplacés progressivement par la méthode de cyanuration. L'or est extrait de la roche broyée à l'aide d'une solution aqueuse de cyanure de sodium, oxygénée par un courant d'air. Durant ce traitement, l'or métallique est oxydé en complexes $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ou $\text{Au}(\text{CN})_4^-$. L'or est ensuite obtenu par réduction de ces complexes par le zinc métallique. On se propose d'étudier ces réactions.

III-1 Préliminaires

- a-* Donner la structure électronique de l'or Au. Quels sont les autres métaux appartenant à la colonne de l'or ? Citer une propriété physique commune à ces trois métaux.
- b-* L'or est-il oxydable par une solution d'acide chlorhydrique HCl ? Comment qualifie-t-on ce métal ? L'or est-il oxydable par une solution aqueuse d'acide nitrique ? Ecrire les équations-bilan des réactions correspondantes.
- c-* L'expérience montre que l'or est oxydable par un mélange d'acide nitrique concentré et d'acide chlorhydrique dans les proportions respectives 1/3 et 2/3 ? Quelles sont les deux propriétés de cette solution qui justifient cette oxydation ? Citer les ions responsables de ces deux propriétés.
- d-* Dans cette solution, l'élément or peut être oxydé sous forme d'ions complexes AuCl_2^- et AuCl_4^- .
- i-* Donner le nom systématique de ces complexes.
- ii-* Montrer, à partir des données, que l'ion AuCl_2^- peut se dismuter. Ecrire l'équation-bilan correspondante et en calculer sa constante.
- iii-* Sous quelle forme trouve-t-on l'or après oxydation par le mélange d'acides nitrique et chlorhydrique ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction correspondante.

III-2 Oxydation du métal or par le dioxygène en présence de cyanure de sodium

Les ions Au(I) et Au(III) peuvent être complexés par les ions cyanure CN^- .

- a-* Ecrire la formule de Lewis de l'ion cyanure. Préciser à quelle classe de réactifs il appartient. Donner un exemple de réactivité de l'ion cyanure en chimie organique.
- b-* Donner le diagramme de prédominance de l'élément or au degré d'oxydation (I) sous toutes ses formes en fonction de $\text{pCN} = -\log\left(\frac{[\text{CN}^-]}{c^\circ}\right)$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Même question pour l'élément or au degré d'oxydation (III).

- c-* Le diagramme $E = f(\text{pCN})$ de l'élément or fourni en annexe, a été établi pour une concentration $C = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en élément or en solution sous formes d'ions. Le plan (E, pCN) est partagé en quatre domaines, I, II, III et IV.
- i-* Commenter les expressions : « domaine d'existence », « domaine de prépondérance ». Attribuer à chacune des espèces de l'élément or son domaine.
- ii-* Observe-t-on un domaine pour Au^+ ? Justifier votre réponse.
- iii-* Déterminer l'équation du segment de droite AB, du segment de droite BC. Vérifier vos calculs à l'aide du graphe.
- d-* Dans le traitement du minerai, on utilise des solutions de cyanure de sodium de concentration $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- i-* Quel est le pH d'une telle solution ?
- ii-* On sature cette solution en dioxygène, par barbotage d'air. Quel est, au pH calculé, le potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$?
- e-* Lire sur le graphe les potentiels des couples Au(I)/Au et Au(III)/Au(I) pour $\text{pCN} = 2$. En déduire la réaction observée lorsque l'or métal est mis en contact avec la solution de cyanure de sodium saturée en dioxygène. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction. Cette réaction est-elle quantitative ? Justifier sans calcul.

III-3 Réduction de l'ion complexe obtenu au III-2^e par le métal zinc

III-3a L'ion complexe obtenu à la question précédente est réduit en or métal par le zinc. Ecrire l'équation-bilan de la réaction. La réaction est-elle quantitative ? Exploiter les données.

III-3b Quelle précaution doit-on prendre avant de traiter la solution obtenue au **III-2e** par le métal zinc ?

III-3c Une réaction secondaire a lieu. Quelle est l'équation-bilan de cette réaction ?

III-3d Lors d'essai industriel, 1000 L de la solution obtenue au **III-2e** contenant l'ion complexe à la concentration $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont évaporés au quart de la valeur initiale, puis traités par le zinc métal. Quelle est la masse minimale de zinc à utiliser pour réaliser cette réduction ? Quelle masse d'or métal obtient-on ?

III-4 Traitement des effluents

L'eau contenant des ions cyanures est additionnée d'une solution d'hypochlorite de sodium. Les ions cyanures sont oxydés en ions carbonates et en diazote.

Quel est l'intérêt écologique de cette opération ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction en milieu basique.

Données à 298 K :

	Au (g)	Au (s)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	366	
$S^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	180,4	47,4

- Avec $\Delta_f H^\circ$ et S° enthalpie standard de formation et entropie standard, considérées comme indépendantes de la température.
- $\Delta_f G^\circ(\text{PbO solide}) = -188 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ enthalpie libre standard de formation de PbO.
- Numéro atomique de l'or : $Z_{\text{Au}} = 79$.
- Potentiels standard à pH = 0 en volt :

Au^+/Au	Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	NO_3^-/NO	H^+/H_2	Zn^{2+}/Zn
$E_1^\circ = 1,68$	$E_2^\circ = 1,50$	$E_3^\circ = 1,41$	$E_4^\circ = 1,23$	$E_5^\circ = 0,96$	$E_6^\circ = 0$	$E_7^\circ = -0,76$

Problème

- Constantes globales de formation des complexes :

AuCl_4^-	AuCl_2^-	$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	$\text{Au}(\text{CN})_4^-$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$
$\log \beta_1 = 22$	$\log \beta_2 = 9$	$\log \beta_3 = 38$	$\log \beta_4 = 56$	$\log \beta_5 = 16,7$

- Constantes d'acidité :

HCN/CN^-	HClO/ClO^-	$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$
$\text{pK}_{a1} = 9,2$	$\text{pK}_{a2} = 7,5$	$\text{pK}_e = 10$

- Masse molaire en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

C	N	O	Na	Au	KJ	Cl	I	Zn
12	14	16	23	197	39	35,5	127	65,4

Correction :

I- Obtention d'or issu d'un gisement primaire

I-1 L'expression du potentiel chimique d'un solide pur est :

$$\mu_i(T, P, \text{solide}) = \mu_i^{\text{pur}}(T, P^\circ, x_i = 1) + \int_{P^\circ}^P \bar{v}_i \cdot dP \approx \mu_i^{\text{pur}, \circ}(T)$$

Pour un composé en phase condensée (solide ou liquide),

le terme intégral traduisant l'influence de la pression est négligeable

car le volume molaire d'un constituant en phase condensé est très faible contrairement à celui d'un gaz

L'expression du potentiel chimique d'un solide en mélange de fraction molaire x_s , sous une pression P et température T est :

cas d'un mélange idéal

$$\mu_s(T, P, x_s, \text{solide}) = \mu_s^{\text{pur}}(T, P, x_s = 1) + R \cdot T \cdot \ln x_s$$

$$\text{et } \mu_s(T, P, x_s, \text{solide}) \approx \mu_s^{\text{pur}, \circ}(T) + R \cdot T \cdot \ln x_s$$

avec $\mu_s^{\text{pur}, \circ}(T)$ potentiel chimique standard du constituant pur sous la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$

Lorsque le mélange n'est pas idéal :

cas d'un mélange non idéal

$$\mu_s(T, P, x_s, \text{solide}) \approx \mu_s^{\text{pur}, \circ}(T) + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_s \cdot x_s)$$

avec γ_s coefficient d'activité du solide

I-2 L'expression du potentiel chimique d'un gaz, considéré comme parfait est :

$$\mu_i(T, P, \text{gp}) = \mu_i^{\text{pur}}(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^P \bar{v}_i \cdot dP$$

avec le volume molaire du gaz parfait : $\bar{v}_i = \frac{R \cdot T}{P}$

On en déduit :

$$\mu_i(T, P, \text{gpz}) = \mu_i^{\circ}(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P^\circ}$$

Dans le cas d'un mélange de gaz parfaits :

$$\mu_i(T, P, gp) = \mu_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_i}{P^\circ} = \mu_i(T, P, gp) + R \cdot T \cdot \ln y_i$$

$$\text{avec } P_i = y_i \cdot P$$

La justification de la relation précédente est :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P_i} \right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial P_i} \right)_{T, n_i}$$

$$\text{avec } \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Pour un mélange idéal de gaz parfaits :

$$V = \left(\sum_i n_i \right) \cdot \frac{R \cdot T}{P} \text{ soit } \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \frac{R \cdot T}{P}$$

$$\text{et } \left(\frac{\partial P}{\partial P_i} \right)_{T, n_i} = \frac{1}{y_i}$$

On en déduit donc :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P_i} \right)_{T, n_i} = \frac{R \cdot T}{y_i \cdot P} = \frac{R \cdot T}{P_i}$$

I-3 A l'équilibre, il y a égalité des potentiels chimiques de la vapeur et du solide pour chacun des constituants, soit pour l'or :

$$\mu_{\text{Au}}(T, P, x_s, \text{solide}) \approx \mu_{\text{Au}}^{\text{pur}, \circ}(T, \text{solide}) = \mu_{\text{Au}}(T, P, gp) = \mu_{\text{Au}}^\circ(T, gp) + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_{\text{Au}}}{P^\circ}$$

$$\text{car } x_{\text{Au}}(\text{solide}) = 1$$

$$\text{soit } \mu_{\text{Au}}^{\text{pur}, \circ}(T, \text{solide}) - \mu_{\text{Au}}^\circ(T, gp) \approx R \cdot T \cdot \ln \frac{P_{\text{Au}}}{P^\circ}$$

$$\text{et } \mu_{\text{Au}}^{\text{pur}, \circ}(T, \text{solide}) - \mu_{\text{Au}}^\circ(T, gp) = -\Delta_{\text{sub}}G^\circ(T) = -[\Delta_{\text{sub}}H^\circ - T \cdot \Delta_{\text{sub}}S^\circ]$$

avec $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$ et $\Delta_{\text{sub}}S^\circ$ enthalpie et entropie standard de sublimation

supposées indépendantes de la température dans l'approximation d'Ellingham

$$\text{d'où } P_{\text{Au}} \approx P^\circ \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{R \cdot T}\right)$$