



Barème

Problème I	5,0 pts
Problème II	8,0 pts
Problème III	7,0 pts

Instructions

- Cette épreuve comporte 9 pages.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fautive ne seront pas comptabilisés.
- En cas de besoin utiliser les pages vides en fin du cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.

Données relatives à l'ensemble du sujet

Masses molaires (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) de l'or $\text{Au} = 197$ et du nickel $\text{Ni} = 59$.

Masses volumiques en phase liquide (en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) de l'or $= 19,3$ et du nickel $= 7,81$.

Paramètre de la maille cubique de l'or : $a = 4,08 \text{ \AA}$.

mode de réseau cubique	conditions de diffraction
primitif P	aucune
centré I	$h + k + l = 2n$ (pair)
à faces centrées F	h, k et l tous pairs ou tous impairs

A 298 K :

Potentels redox standard :

couples	$\text{Au}^{3+}/\text{Au}_{(\text{sd})}$	$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$
E° (V)	1,498	0	1,230

Produit de solubilité de $\text{Au}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$: $K_s = 10^{-44,1}$.

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

$$\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x) \text{ (en Volt)}.$$

L'or se trouve à l'état métallique dans la nature, on dit à l'état natif parce qu'il ne se fabrique pas, contrairement par exemple au fer qui se fabrique à partir des minerais de fer naturels (oxydes de fer).

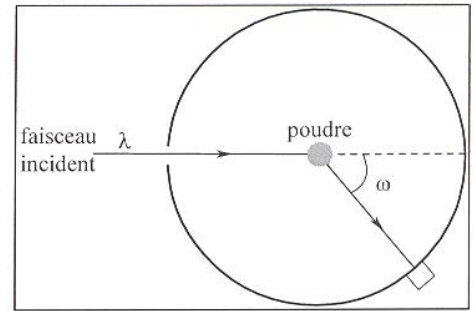
L'or se trouve partout sur notre planète, mais en très faible quantité c'est un matériau très rare.

Le symbole « Au » de l'or vient du latin « aurum ». A température ambiante, l'or, de couleur jaune très caractéristique, est le métal le plus malléable.

Problème I : Cristallographie

Afin de déterminer la structure cristalline d'un solide, on peut utiliser la méthode de Debye-Scherrer qui consiste à sonder un échantillon cristallin poudreux en dirigeant sur celui-ci un faisceau monochromatique de rayons X.

Les microcristaux, dont la taille peut varier entre 0,01 et 0,001 mm, sont orientés de façon aléatoire à l'intérieur de l'échantillon. Chaque microcristal orienté favorablement crée un rayon diffracté formant un angle ω avec l'axe d'émission du faisceau incident (fig. ci-contre).



Le rayonnement diffracté est alors analysé par un détecteur pouvant tourner autour d'une monture circulaire centrée sur l'échantillon (chambre de Debye-Scherrer). Le signal reçu présente un ensemble de raies réparties symétriquement par rapport aux orifices d'entrée et de sortie du faisceau incident.

- 1) Donner la relation entre le paramètre « a » d'une maille cubique et la distance entre deux plans réticulaires consécutifs appartenant à la même famille hkl.

$$\text{Pour un système cubique : } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

- 2) En déduire la relation entre l'angle ω et les indices de Miller h , k et l caractérisant les plans réticulaires responsables du signal reçu.

$$\text{La relation de Bragg : } 2 \times d_{hkl} \times \sin \theta_{hkl} = n_D \times \lambda$$

$$\text{avec } \omega = 2 \times \theta_{hkl}$$

$$\sin \left(\frac{\omega}{2} \right) = \frac{n_D \times \lambda}{2 \times d_{hkl}}$$

$$\sin \left(\frac{\omega}{2} \right) = \frac{n_D \times \lambda}{2 \times a} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

- 3) L'or cristallise selon une maille cubique. La raie correspondant aux indices de Miller (111) est obtenue pour une réflexion de premier ordre pour l'angle $\omega = 38,14^\circ$ dans le cas d'un faisceau de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

Donner l'expression puis calculer le paramètre « a » de maille.

$$a = \frac{n_D \times \lambda}{2 \times \sin(\omega/2)} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$a = \frac{1,54}{2 \times \sin(19,07)} \times \sqrt{3} = 4,08 \text{ \AA}$$

- 4) L'expérience montre que, pour l'or, les plans indices de Miller (100) et (110) ne diffractent pas les rayons X. Quel est alors le mode de réseau correspondant ?

En raisonnant seulement sur les trois plans (111), (100) et (110) donnés dans ce problème et en tenant compte du tableau donnant les conditions de diffraction au début de l'énoncé, on peut dire que le mode est (F), puisque dans le plan (111) qui diffracte les RX, les indices h k l sont de même parité.

- 5) En déduire le rayon métallique de l'or.

Dans un réseau cubique à faces centrées, les atomes d'or sont tangents suivant la diagonale d'une face du cube :

$$a \times \sqrt{2} = 4 \times r_{Au}$$

$$r_{Au} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4} = \frac{4,08 \times \sqrt{2}}{4} = 1,44 \text{ \AA}$$

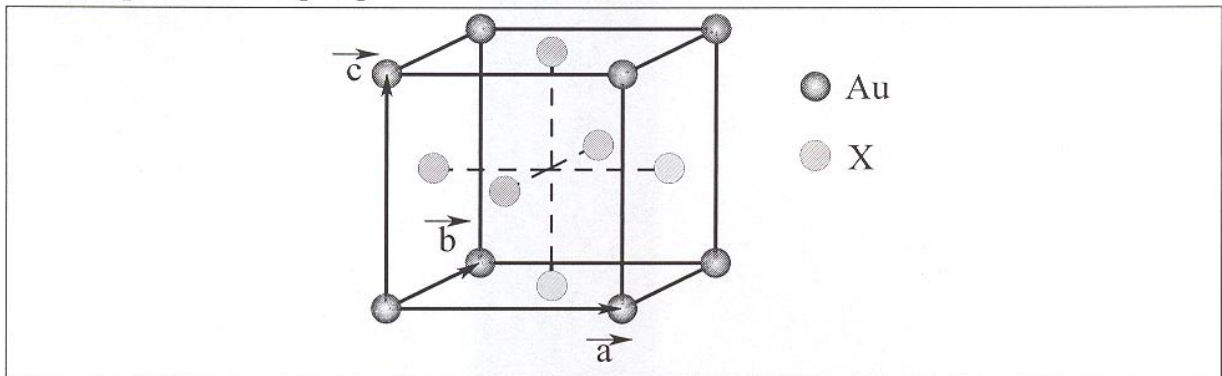
- 6) Préciser les coordonnées réduites des plus grands sites dans la maille de l'or.

Les sites octaédrique sont les plus grands :

$$\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right); \left(0, \frac{1}{2}, 0\right); \left(0, 0, \frac{1}{2}\right) \text{ et } \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

- 7) On remplace tous les atomes d'or « Au » qui n'occupent pas les sommets du cube par des atomes d'un élément « X ».

7.1) Représenter en perspective la nouvelle maille obtenue et son contenu.



7.2) Déterminer la formule chimique du nouveau composé.

$$n_{\text{atom}}(X) = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

$$n_{\text{atom}}(Au) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

D'où la formule : AuX_3

7.3) Quel est le rayon maximum de « X » pour lequel les atomes d'or deviennent tangents ?

Si les atomes d'or sont tangents : $a' = 2 \times r_{Au}$

En plus : $a' \times \sqrt{2} = 2 \times (r_X + r_{Au})$

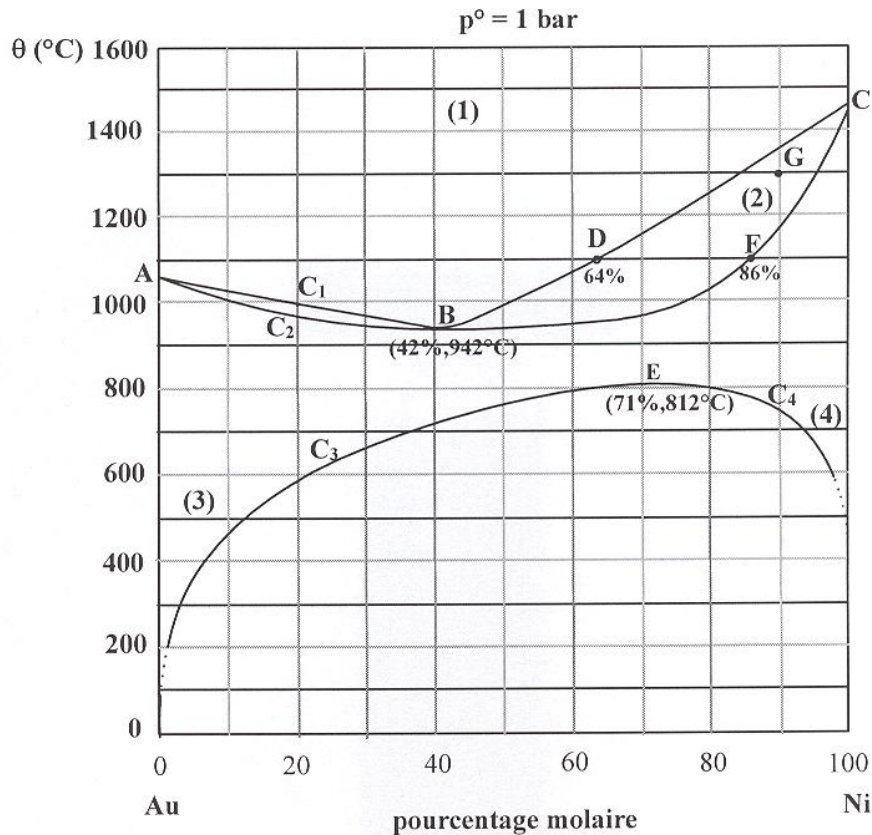
$$r_X = \frac{a' \times \sqrt{2}}{2} - r_{Au}$$

$$r_X = (\sqrt{2} - 1) \times r_{Au} = 0,414 \times r_{Au}$$

$$r_X = 0,414 \times 1,44 = 0,596 \text{ \AA}$$

Problème II : diagramme binaire Or-Nickel

On considère le diagramme isobare solide-liquide du binaire Au-Ni :



1) Indiquer les phases existantes dans les domaines (1), (2), (3) et (4).

Domaine (1) : liquide.
 Domaine (2) : liquide + solide.
 Domaine (3) : S_{α} : solution solide riche en Au
 Domaine (4) : S_{β} : solution solide riche en Ni.

2) Dans quel domaine de température l'or et le nickel sont-ils totalement solubles ?

Entre 812°C et 942°C : Au et Ni sont totalement solubles.

3) Que représentent les points A, B, C et E sur le diagramme ?

Point A : température de fusion standard de Au.
 Point B : le point indifférent (ou point invariant).
 Point C : température de fusion standard de Ni.
 Point E : Le point à partir duquel les deux solides deviennent totalement solubles

4) Nommer les courbes C_1 , C_2 , C_3 et C_4 sur le diagramme.

Courbe C_1 : liquidus.
 Courbe C_2 : solidus.
 Courbe C_3 : solubilité de Ni dans Au.
 Courbe C_4 : solubilité de Au dans Ni.

5) Donner, au point A, les expressions des potentiels chimiques du constituant pur dans les deux phases en équilibre.

Au point A, le constituant pur « Au » se présente sous les deux phases liquide et solide :

Pour la phase liquide on a :

$$\mu_{\text{Au}}^{*,\text{liq}} = \mu_{\text{Au}}^{0,\text{liq}}(T)$$

Pour la phase solide :

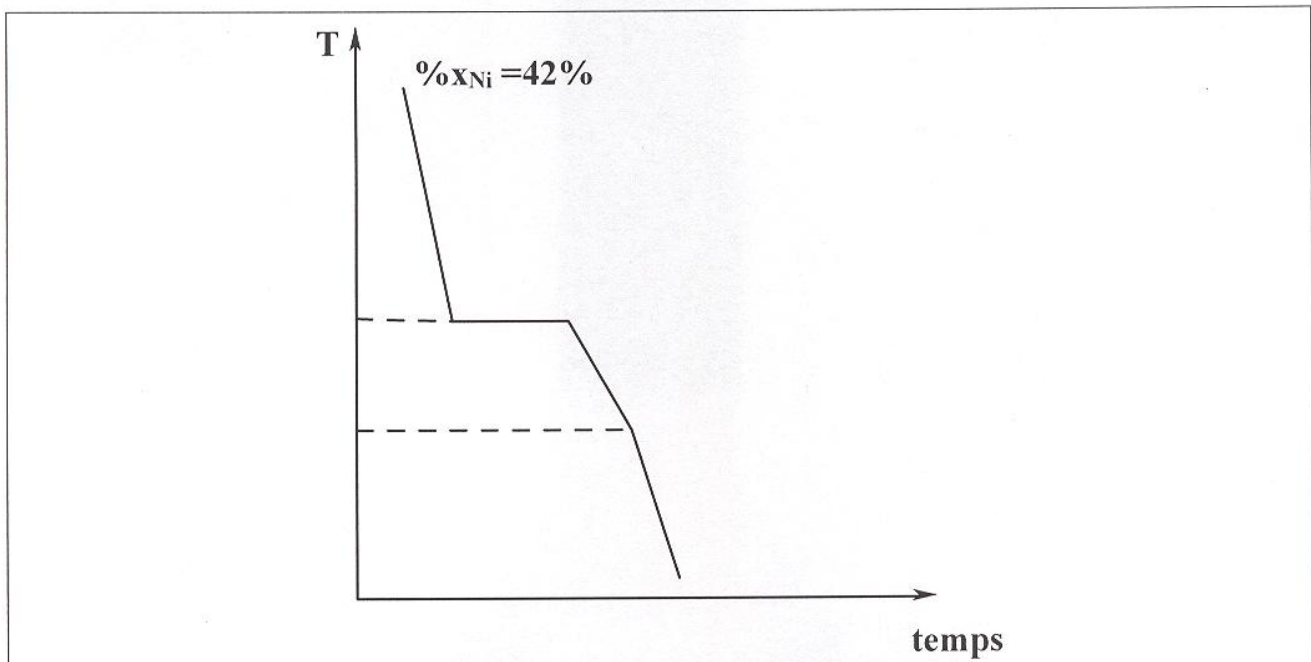
$$\mu_{\text{Au}}^{*,\text{sd}} = \mu_{\text{Au}}^{0,\text{sd}}(T)$$

6) Ecrire la (ou les) relation(s) que doivent vérifier les potentiels chimiques de l'or et du nickel dans le cas du système représenté par le point G sur le diagramme.

Au point G, on a l'équilibre entre les deux phases liquide et solide :

$$\begin{cases} \mu_{\text{Au}}^{\text{sd}} = \mu_{\text{Au}}^{\text{liq}} \\ \mu_{\text{Ni}}^{\text{sd}} = \mu_{\text{Ni}}^{\text{liq}} \end{cases}$$

7) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement de 1100°C jusqu'à 600°C pour un mélange 42% molaire en Ni.



8) A la température de 1100 °C maintenue constante, on ajoute progressivement des quantités croissantes du nickel à 0,50 mL d'or pur.

8.a) Décrire les phénomènes observés.

Au point D apparition du premier cristal du solide.

Entre D et F : la quantité du solide augmente et la quantité du liquide diminue.

Au point F, disparition de la dernière goutte du liquide

8.b) Donner l'expression puis calculer les quantités (en moles) des phases obtenues lorsqu'on a versé 1,33 mL de Ni.

$$\rho_{\text{Au}}^{\text{liq}} = \frac{m_{\text{Au}}^{\text{liq}}}{V_{\text{Au}}^{\text{liq}}} = \frac{n_{\text{Au}}^{\text{liq}} \times M_{\text{Au}}}{V_{\text{Au}}^{\text{liq}}} \Rightarrow n_{\text{Au}}^{\text{liq}} = \frac{\rho_{\text{Au}}^{\text{liq}} \times V_{\text{Au}}^{\text{liq}}}{M_{\text{Au}}} = \frac{17,31 \times 0,5}{197} = 0,044 \text{ mol}$$

$$\rho_{\text{Ni}}^{\text{liq}} = \frac{m_{\text{Ni}}^{\text{liq}}}{V_{\text{Ni}}^{\text{liq}}} = \frac{n_{\text{Ni}}^{\text{liq}} \times M_{\text{Ni}}}{V_{\text{Ni}}^{\text{liq}}} \Rightarrow n_{\text{Ni}}^{\text{liq}} = \frac{\rho_{\text{Ni}}^{\text{liq}} \times V_{\text{Ni}}^{\text{liq}}}{M_{\text{Ni}}} = \frac{7,81 \times 1,33}{59} = 0,176 \text{ mol}$$

$$x_{\text{Ni}} = \frac{n_{\text{Ni}}}{n_{\text{Ni}} + n_{\text{Au}}} = \frac{0,176}{0,176 + 0,044} = 0,8$$

$\begin{array}{ccccc} \text{D} & & n^{\text{sd}} & & \text{M} & n^{\text{liq}} & & \text{F} \\ | & & & & | & & & | \\ 64 & & & & 80 & & & 86 \end{array}$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n^{\text{liq}}}{n^{\text{sd}}} = \frac{\overline{\text{MF}}}{\overline{\text{DM}}} = \frac{86 - 80}{80 - 64} = \frac{6}{16} = 0,375 \\ n^{\text{sd}} + n^{\text{liq}} = 0,22 \text{ mol} \end{array} \right.$$

$$n^{\text{sd}} = 0,16 \text{ mol}$$

$$n^{\text{liq}} = 0,06 \text{ mol}$$

Problème III : diagramme E-pH de l'or

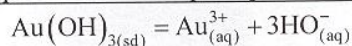
Construction du diagramme de Pourbaix

On se propose de construire le diagramme E-pH de l'or en considérant les espèces chimiques suivantes :

$\text{Au}_{(\text{sd})}$, $\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Au}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$.

La concentration de l'espèce Au^{3+} en solution est prise égale à $C_{\text{tra}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Etablir l'expression puis calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $\text{Au}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$.



$$K_s = [\text{Au}^{3+}]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^{-}]_{\text{eq}}^3$$

$$K_s = [\text{Au}^{3+}]_{\text{eq}} \times \left(\frac{K_e}{[\text{H}^{+}]_{\text{eq}}} \right)^3$$

1^{ère} méthode :

$$-\log_{10}(K_s) = -\log_{10}([\text{Au}^{3+}]_{\text{eq}}) + 3 \times (-\log_{10}(K_e) - \text{pH}_{\text{lim}})$$

$$\text{p}K_s = -\log_{10}(C_{\text{tra}}) + 3 \times \text{p}K_e - 3 \times \text{pH}_{\text{lim}}$$

$$\text{pH}_{\text{lim}} = \frac{-\log_{10}(C_{\text{tra}}) + 3 \times \text{p}K_e - \text{p}K_s}{3}$$

$$\text{pH}_{\text{lim}} = \text{p}K_e - \frac{1}{3} \times (\text{p}K_s + \log_{10}(C_{\text{tra}}))$$

$$\text{pH}_{\text{lim}} = 14 - \frac{1}{3} \times (44,1 + \log_{10}(10^{-6})) = 1,30$$

2^{ème} méthode :

$$[\text{H}^{+}]_{\text{eq}} = \left(\frac{[\text{Au}^{3+}]_{\text{eq}} \times K_e^3}{K_s} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$-\log_{10}([\text{H}^{+}]_{\text{eq}}) = -\left[\log_{10} \left(\frac{[\text{Au}^{3+}]_{\text{eq}} \times K_e^3}{K_s} \right) \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$\text{pH}_{\text{lim}} = -\frac{1}{3} \times \left[\log_{10} \left(\frac{[\text{Au}^{3+}]_{\text{eq}} \times K_e^3}{K_s} \right) \right]$$

$$\text{pH}_{\text{lim}} = -\frac{1}{3} \times \left[\log_{10} \left(\frac{10^{-6} \times (10^{-14})^3}{10^{-44,1}} \right) \right] = 1,3$$

2)

2.a) Etablir l'expression de $E_{\text{Au(OH)}_3(\text{sd})/\text{Au}(\text{sd})}^0$ en fonction de $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}(\text{sd})}^0$, du produit de solubilité K_s de $\text{Au(OH)}_3(\text{sd})$ et de la constante K_e d'autoprotolyse de l'eau.

1^{ère} méthode :

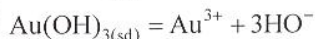
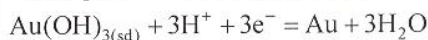
$$\begin{aligned} \text{Au}^{3+} + 3e^- &= \text{Au} & \Delta_r G_1^0 &= -3 \times F \times E_1^0 \\ \text{Au(OH)}_3(\text{sd}) &= \text{Au}^{3+} + 3\text{HO}^- & \Delta_r G_1^0 &= -R \times T \times \ln(K_s) \\ \text{H}_2\text{O} &= \text{H}^+ + \text{HO}^- & \Delta_r G_{\text{II}}^0 &= -R \times T \times \ln(K_e) \\ \text{Au(OH)}_3(\text{sd}) + 3\text{H}^+ + 3e^- &= \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O} & \Delta_r G_2^0 &= -3 \times F \times E_2^0 \\ (2) &= (I) - 3 \times (\text{II}) + (I) \\ \Delta_r G_2^0 &= \Delta_r G_1^0 - 3 \times \Delta_r G_{\text{II}}^0 + \Delta_r G_1^0 \\ -3 \times F \times E_2^0 &= -R \times T \times \ln(K_s) + 3 \times R \times T \times \ln(K_e) - 3 \times F \times E_1^0 \\ E_2^0 &= \frac{-R \times T \times \ln(K_s) + 3 \times R \times T \times \ln(K_e) - 3 \times F \times E_1^0}{-3 \times F} \\ E_2^0 &= \frac{R \times T}{3 \times F} \times \ln(K_s) - \frac{R \times T}{F} \times \ln(K_e) + E_1^0 \\ E_2^0 &= E_1^0 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}(K_s) - 0,06 \times \log_{10}(K_e) \\ E_2^0 &= E_1^0 + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{K_s^{1/3}}{K_e}\right) \end{aligned}$$

2^{ème} méthode :

Pour $\text{pH} \leq 1,3$, on a le couple (1) : $\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$ (1)

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}([\text{Au}^{3+}])$$

Pour $\text{pH} \geq 1,3$: le couple (2) :



$$K_s = [\text{Au}^{3+}] \times [\text{HO}^-]^3$$

$$[\text{Au}^{3+}] = \frac{K_s}{[\text{HO}^-]^3}$$

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}\left(\frac{K_s}{[\text{HO}^-]^3}\right)$$

$$K_e = [\text{H}^+] \times [\text{HO}^-]$$

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}\left(\frac{K_s}{K_e^3} \times [\text{H}^+]^3\right)$$

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}\left(\frac{K_s}{K_e^3}\right) - 0,06 \times \text{pH}$$

D'où

$$E_2^0 = E_1^0 + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{K_s^{1/3}}{K_e}\right)$$

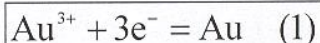
$$E_2^0 = E_1^0 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}\left(\frac{K_s}{K_e^3}\right)$$

2.b) Calculer sa valeur.

$$E_2^0 = 1,498 + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{10^{-\left(\frac{44,1}{3}\right)}}{10^{-14}}\right) = 1,456 \text{ V}$$

3) Ecrire des demi-équations de réaction des différents couples redox mis en jeu et exprimer leurs potentiels en fonction de pH.

Couple (1) :

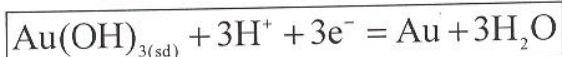


$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}([\text{Au}^{3+}])$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}(C_{\text{tra}})$$

$$E_1 = 1,498 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}(10^{-6}) = 1,38 \text{ V}$$

Couple (2) :

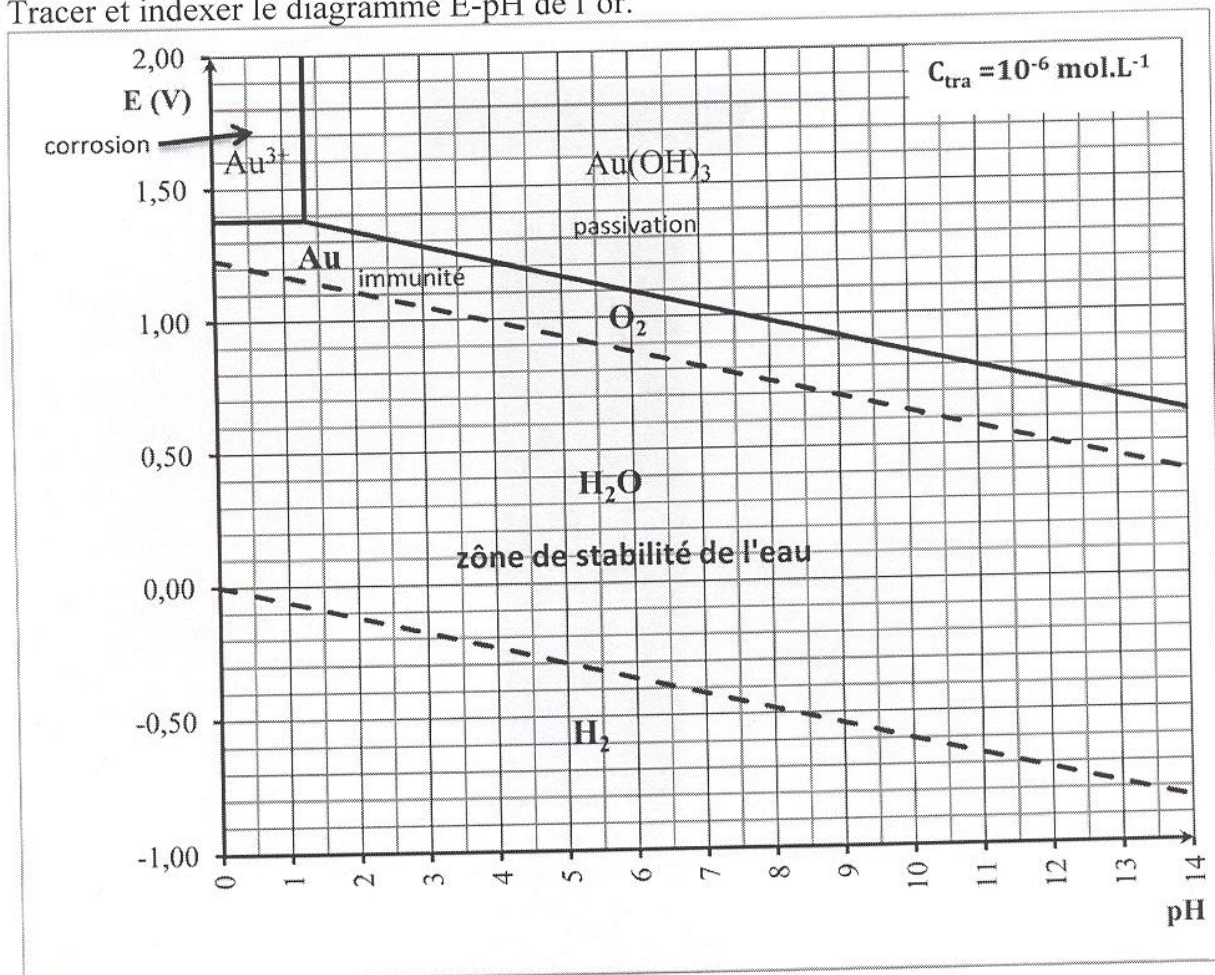


$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10} ([\text{H}^+]^3)$$

$$E_2 = E_2^0 - 0,06 \times \text{pH}$$

$$E_2 = 1,456 - 0,06 \times \text{pH}$$

4) Tracer et indexer le diagramme E-pH de l'or.



Etude de la dissolution de l'or

5) Identifier les zones d'immunité, de passivation et de corrosion de l'or ainsi que la zone de stabilité de l'eau.

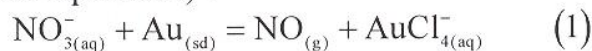
Voir diagramme

6) L'or est-il oxydé par les ions hydroniums H^+ ? Si oui, écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation d'une mole de Au métallique par ces ions.

L'or n'est pas oxydés par les ions hydroniums, d'où son caractère noble.



7) Expérimentalement, on a constaté que l'or métallique peut être attaqué par de l'eau régale : un mélange d'acide nitrique concentré (1/3) et d'acide chlorhydrique concentré (2/3) selon la réaction (non équilibrée) :



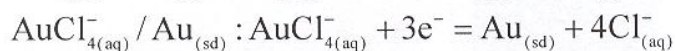
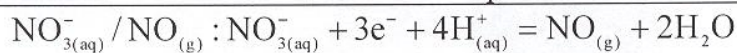
7.a) Quel est le nombre d'oxydation de l'or présent dans le composé AuCl_4^- ?

$$x + 4 \times (-I) = -I$$

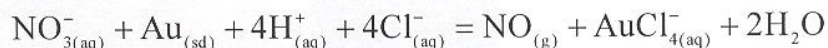
$$x = IV - I = III$$

$$\text{do}(\text{Au}) = +III$$

7.b) Ecrire les 2 demi-réactions des couples redox considérés et équilibrer la réaction (1).



L'équation bilan :



FIN DE L'EPREUVE



Problème III :

2)

2.a) 3^{ème} méthode :

III	pH _{lim}	
	Au ³⁺ (1)	Au(OH) ₃ (2)
0	Au ³⁺	

le couple (1) : $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$ (1)

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10} ([\text{Au}^{3+}])$$

le couple (2) : $\text{Au(OH)}_{3(\text{sd})} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10} ([\text{H}^+]^3)$$

$$E_2 = E_2^0 - 0,06 \times \text{pH}$$

Pour $\text{pH} = \text{pH}_{\text{lim}}$:

$$E_1 = E_2$$

$$E_1^0 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10} (C_{\text{tra}}) = E_2^0 - 0,06 \times \text{pH}_{\text{lim}}$$

De la question (1), on a :

$$\text{pH}_{\text{lim}} = \text{pK}_e - \frac{1}{3} \times (\text{pK}_s + \log_{10} (C_{\text{tra}}))$$

$$E_1^0 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10} (C_{\text{tra}}) = E_2^0 - 0,06 \times \left(\text{pK}_e - \frac{1}{3} \times (\text{pK}_s + \log_{10} (C_{\text{tra}})) \right)$$

$$E_2^0 = E_1^0 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10} (C_{\text{tra}}) + 0,06 \times \left(\text{pK}_e - \frac{1}{3} \times (\text{pK}_s + \log_{10} (C_{\text{tra}})) \right)$$

$$E_2^0 = E_1^0 + 0,06 \times \left(\text{pK}_e - \frac{1}{3} \times (\text{pK}_s) \right)$$

$$E_2^0 = E_1^0 + 0,06 \times \left(-\log_{10} (K_e) - \frac{1}{3} \times (-\log_{10} (K_s)) \right)$$

$$E_2^0 = E_1^0 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10} \left(\frac{K_s}{K_e^3} \right)$$