

## Barème

Problème I	4,0 pts
Problème II	4,0 pts
Problème III	4,75 pts
Problème IV	7,25 pts

## Instructions

- *Cette épreuve comporte 12 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 fausse 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

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Masses molaires (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) de l'or :  $\text{Au} = 197$  et de l'oxygène :  $\text{O} = 16$ .

L'air est constitué de 20% molaire de dioxygène.

Température de fusion standard de l'or :  $1337 \text{ K}$ .

Température d'ébullition standard de l'or :  $3129 \text{ K}$ .

Enthalpie molaire de vaporisation standard de l'or :  $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{Au}}^{\circ} = 324,00 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Enthalpie molaire de fusion standard de l'or :  $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{Au}}^{\circ} = 12,55 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

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

**Masses volumiques de l'or (supposées indépendantes de la température et de la pression) :**

- Liquide :  $\rho_{\text{Au}}^{\text{liq}} = 17,31 \text{ g.cm}^{-3}$ .
- Solide :  $\rho_{\text{Au}}^{\text{sd}} = 19,30 \text{ g.cm}^{-3}$ .

**A 298 K :**

	potentiel chimique standard $\mu^{\circ}(\text{kJ.mol}^{-1})$	entropie molaire standard $S^{\circ}(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^{\circ}(\text{kJ.mol}^{-1})$
$\text{Au}_{(\text{sd})}$	0	47,4	0
$\text{Au}_2\text{O}_{3(\text{sd})}$	163,3	125,0	-
$\text{O}_{2(\text{g})}$	0	205,3	0

**Potentels redox standard :**

Couples	$\text{Au}^{3+}/\text{Au}_{(\text{sd})}$	$\text{AuO}_{2(\text{sd})}/\text{Au}^{3+}$	$\text{AuO}_{2(\text{sd})}/\text{Au}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$
$E^{\circ}(\text{V})$	1,498	2,507	2,630

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

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

**Conversions :**

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

$$\ln(10) = 2,3$$

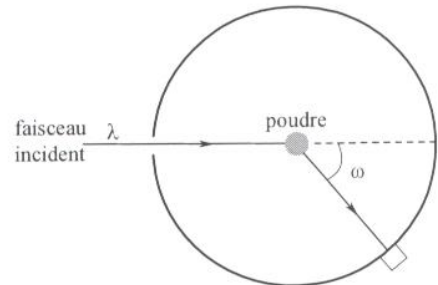
La pression atmosphérique :  $p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar} = p^{\circ}$

## 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  $\omega$  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.

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

- 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.

- 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 ?

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

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

- 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 du nouveau composé.



## Problème II : étude de l'or pur

*La vapeur de l'or est assimilée à un gaz parfait.*

*Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température.*

Dans le tableau ci-dessous on donne les valeurs des logarithmes népériens des pressions de vapeur (en bar) de l'or liquide et solide :

	T(K)	1200	1500
liquide	$\text{Ln}\left(\frac{p}{p^0}\right)$	-20,02	-13,53
solide	$\text{Ln}\left(\frac{p}{p^0}\right)$	-9,08	-2,33

- 1) Montrer que les expressions des pressions de vapeur de l'or liquide et solide peuvent s'exprimer en fonction de la température sous la forme :

$$\text{Ln}\left(\frac{p}{p^0}\right) = A - \frac{B}{T}$$

2) Donner les expressions puis calculer les températures d'ébullition et de sublimation standard de Au.

3) Déterminer alors A et B dans chaque cas.

4) Déterminer la température de fusion de l'or sous la pression de 200 bars.

### Problème III : diagramme d'Ellingham

*Dans ce problème, on se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham en faisant intervenir une mole de dioxygène dans l'écriture des équations-bilan.*

1) Ecrire l'expression qui permet le calcul de l'enthalpie libre  $G$  d'un système à plusieurs constituants, à partir de la quantité de matière «  $n_i$  » et du potentiel chimique «  $\mu_i$  » de chaque constituant.

2) Dans le cas d'une réaction chimique entre ces constituants, écrire l'expression de l'avancement de cette réaction.

3) Sachant que l'opérateur « grandeur de la réaction » est :  $\Delta_r = \left( \frac{\partial}{\partial \xi} \right)$ . Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction  $\Delta_r G^0$  en fonction des potentiels chimiques standard des constituants.

4) Pour une température inférieure à 1337 K, écrire l'équation de la réaction d'oxydation de l'or solide en  $\text{Au}_2\text{O}_{3(\text{sd})}$ .

5) Déterminer l'enthalpie standard de formation de  $\text{Au}_2\text{O}_{3(\text{sd})}$  à 298K.



6) Donner l'expression numérique de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  de la réaction étudiée, en fonction de la température, dans l'intervalle de température [298 K-1337 K].

7) Donner l'expression puis calculer la pression de corrosion de l'or à 298 K.

8) L'or est-t-il corrodé par le dioxygène de l'air à 298 K ?

#### Problème IV : diagramme E-pH de l'or

On se propose de construire le diagramme E-pH de l'or en considérant les espèces chimiques suivantes :  $\text{Au}_{(\text{sd})}$ ,  $\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Au}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$  et  $\text{AuO}_{2(\text{sd})}$ .

La concentration de l'espèce  $\text{Au}^{3+}$  en solution est prise égale à  $C_{\text{tra}} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

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

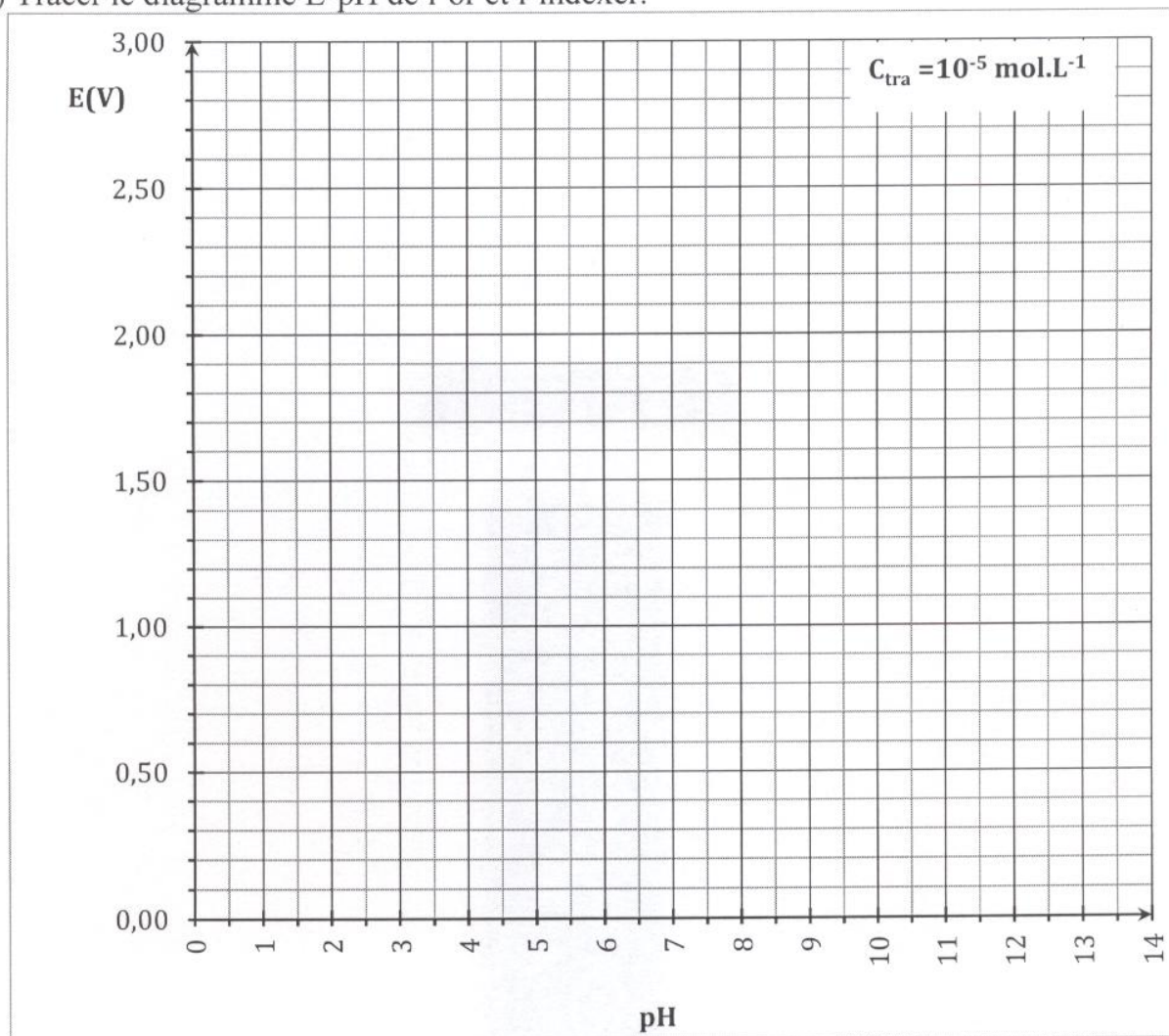
2) Etude de la précipitation de l'hydroxyde  $\text{Au}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$  :

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

2.b) Calculer sa valeur.

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

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



5) Caractérisation des domaines :

5.a) Indiquer sur le diagramme la nature des différents domaines : (prédominance ou existence).

*Voir diagramme.*

5.b) Identifier les zones d'immunité, de passivation et de corrosion de l'or.

*Voir diagramme*

**FIN DE L'EPREUVE**