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 g.mol⁻¹) de l'or : Au = 197 et de l'oxygène : O

L'air est constitué de 20% molaire de dioxygène. Température de fusion standard de l'or : 1337 K. Température d'ébullition standard de l'or : 3129 K.

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

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

Paramètre de la maille cubique de l'or : a = 4,08 Å.

mode de réseau cubique	conditions de diffraction
primitif P	aucune
centré I	h + k + 1 = 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: $\rho_{Au}^{liq} = 17,31 \text{ g.cm}^{-3}$.

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

A 298 K:

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

Potentiels redox standard:

Couples	$Au^{3+}/Au_{(sd)}$	$AuO_{2(sd)}/Au^{3+}$	$AuO_{2(sd)}/Au(OH)_{3(sd)}$
E° (V)	1,498	2,507	2,630

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

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

Conversions:

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

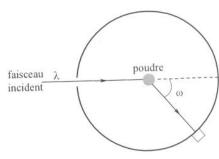
$$Ln(10) = 2,3$$

La pression atmosphérique : $p_{atm} = 1 atm \approx 1 bar = p^0$

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 Chaque microcristal l'échantillon. de favorablement créé un rayon diffracté formant un angle ω avec l'axe d'émission du faisceau incident (fig. cicontre).



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.

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.

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

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 $\lambda = 1,54$ Å.

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

$$a = \frac{n_D \times \lambda}{2 \times \sin(\omega/2)} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$
$$a = \frac{1,54}{2 \times \sin(19,07)} \times \sqrt{3} = 4,08 \,\text{Å}$$

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 :

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

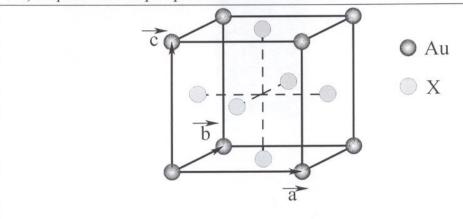
$$r_{Au} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4} = \frac{4,08 \times \sqrt{2}}{4} = 1,44 \text{ Å}$$

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 du nouveau composé.

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

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

D'où la formule : AuX₃

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	$Ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$	-20,02	-13,53
solide	$Ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$	-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 :

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

De la relation de Clapeyron:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right) = \frac{\Delta_{trs}H_{m}}{T \times \Delta_{trs}V_{m}}$$

En tenant compte des hypothèses (voir énoncé)

$$\left(\frac{dp}{dT}\right) = \frac{\Delta_{trs}H_{m}}{T^{2} \times R} \times p$$

$$\left(\frac{dp}{p}\right) = \frac{\Delta_{trs}H_{m}}{T^{2} \times R} \times dT$$

$$Ln \left(\frac{p}{p^{^{0}}}\right) = \frac{\Delta_{vap} H_{m}^{^{0}}}{R} \times \left\lceil \frac{1}{T_{vap}^{^{0}}} - \frac{1}{T} \right\rceil \Rightarrow Ln \left(\frac{p}{p^{^{0}}}\right) = \frac{\Delta_{vap} H_{m}^{^{0}}}{R \times T_{vap}^{^{0}}} - \frac{\Delta_{vap} H_{m}^{^{0}}}{R \times T} = A - \frac{B}{T}$$

$$Ln\left(\frac{p}{p^{0}}\right) = \frac{\Delta_{sub}H_{m}^{0}}{R} \times \left[\frac{1}{T_{sub}^{0}} - \frac{1}{T}\right] \Rightarrow Ln\left(\frac{p}{p^{0}}\right) = \frac{\Delta_{sub}H_{m}^{0}}{R \times T_{sub}^{0}} - \frac{\Delta_{sub}H_{m}^{0}}{R \times T} = A' - \frac{B'}{T}$$

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

$$Ln\left(\frac{p}{p^{0}}\right) = \frac{\Delta_{trs}H_{m}^{0}}{R} \times \left(\frac{1}{T_{trs}^{0}} - \frac{1}{T}\right)$$

$$Ln\left(\frac{p}{p^{0}}\right) = \frac{\Delta_{trs}H_{m}^{0}}{R \times T_{trs}^{0}} - \frac{\Delta_{trs}H_{m}^{0}}{R \times T}$$

$$T_{trs}^{0} = \frac{\Delta_{trs}H_{m}^{0}}{\left(Ln\left(\frac{p}{p^{0}}\right) + \frac{\Delta_{trs}H_{m}^{0}}{R \times T}\right) \times R}$$

pour la vaporisation:

$$T_{vap}^{0} = \frac{324}{\left(-20,02 + \frac{324}{8,314 \times 10^{-3} \times 1200}\right) \times 8,314 \times 10^{-3}} = 3129K$$

Pour la sublimation

$$\Delta_{sub}H_{Au}^{0} = \Delta_{vap}H_{Au}^{0} + \Delta_{fus}H_{Au}^{0} = 336,55 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$T_{sub}^{0} = \frac{336,55}{\left(-9,08 + \frac{336,55}{8,314 \times 10^{-3} \times 1200}\right) \times 8,314 \times 10^{-3}} = 1642 \text{K}$$

3) Déterminer alors A et B dans chaque cas.

Vaporisation :

$$A = \frac{\Delta_{vap} H_{m}^{0}}{R \times T_{vap}^{0}} = 12,455$$

$$B = \frac{\dot{\Delta_{\text{vap}}} H_{\text{m}}^{0}}{R} = 38970,411 \text{ K}$$

$$Ln\left(\frac{p}{p^{0}}\right) = 12,455 - \frac{38970,411}{T}$$

Sublimation:

$$A = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_{\text{m}}^{0}}{R \times T_{\text{sub}}^{0}} = 24,653$$

$$B = \frac{\Delta_{sub} H_m^0}{R} = 40479,913 \text{ K}$$

$$\operatorname{Ln}\left(\frac{p}{p^0}\right) = 24,653 - \frac{40479,913}{T}$$

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

$$\begin{split} &\int_{p^0}^p dp = \int_{T_{nus}^0}^T \frac{\Delta_{fus} H_m^0}{\left(V_{m}^{liq} - V_m^{sd}\right)} \times \frac{dT}{T} \\ &\int_{p^0}^p dp = \frac{\Delta_{fus} H_m^0}{\left(V_{m}^{liq} - V_m^{sd}\right)} \times \int_{T_{fus}^0}^T \left(\frac{dT}{T}\right) \\ &p - p^0 = \frac{\Delta_{fus} H_m^0}{\left(V_{m}^{liq} - V_m^{sd}\right)} \times Ln \left(\frac{T}{T_{fus}^0}\right) \\ &T = T_{fus}^0 \times exp \left(\frac{\left(p - p^0\right) \times \left(V_m^{liq} - V_m^{sd}\right)}{\Delta_{fus} H_m^0}\right) \\ &V_m^{liq} = \frac{M_{Au}}{\rho_{Au}^l} = \frac{197}{17,31} = 11,38 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1} = 1,14 \times 10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1} \\ &V_m^{sd} = \frac{M_{Au}}{\rho_{Au}^l} \frac{197}{19,30} = 10,21 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1} = 1,02 \times 10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1} \\ &T = 1337 \times exp \left(\frac{(200 - 1) \times \left(1,14 \times 10^{-5} - 1,02 \times 10^{-5}\right)}{12,55 \times 10^3}\right) = 1337 \text{K} \end{split}$$

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 « μ_i » de chaque constituant.

$$G = \sum_{i} n_{i} \times \mu_{i}$$

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

$$\xi = \frac{\mathbf{n_i} - \mathbf{n_i^0}}{\nu_i}$$

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.

$$\Delta_{r}G_{1}^{0} = \sum_{i} \left(\frac{\partial n_{i}}{\partial \xi}\right) \times \mu_{i}^{0} = \sum_{i} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \left(n_{i}^{0} + \nu_{i} \times \xi\right) \times \mu_{i}^{0}\right) = \sum_{i} \nu_{i} \times \mu_{i}^{0}$$

4) Pour une température inférieure à 1337 K, écrire l'équation de la réaction d'oxydation de l'or solide en Au₂O_{3(sd)}.

$$\frac{4}{3}$$
Au_(sd) + O_{2(g)} = $\frac{2}{3}$ Au₂O_{3(sd)}

5) Déterminer l'enthalpie standard de formation de Au₂O_{3(sd)} à 298K.

$$\begin{split} \Delta_r G^0 &= \Delta_r H_1^0 - T \times \Delta_r S^0 \\ \Delta_r H^0 &= \frac{2}{3} \times \Delta_f H_{Au_2O_{3(sd)}}^0 - \frac{4}{3} \times \Delta_f H_{Au_{(sd)}}^0 - \Delta_f H_{O_{2(g)}}^0 \\ \Delta_r H^0 &= \frac{2}{3} \times \Delta_f H_{Au_2O_{3(sd)}}^0 - \frac{4}{3} \times 0 - 0 = \frac{2}{3} \times \Delta_f H_{Au_2O_{3(sd)}}^0 ?? \\ \Delta_r S^0 &= \frac{2}{3} \times S_{Au_2O_{3(sd)}}^0 - \frac{4}{3} \times S_{Au_{(sd)}}^0 - S_{O_{2(g)}}^0 \end{split}$$

$$\Delta_{r}S^{0} = \frac{2}{3} \times 125 - \frac{4}{3} \times 47, 4 - 205, 3 = -185, 17 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\rm r}G^0 = \frac{2}{3} \times \Delta_{\rm f}H^0_{{\rm Au_2O_{3(sd)}}} - T \times (-185,17 \times 10^{-3})$$



A 298K, de la question 3) on peut écrire :

$$\begin{split} & \Delta_{\rm r} G^0 = \sum_{\rm i} \nu_{\rm i} \times \mu_{\rm i}^0 \\ & \Delta_{\rm r} G^0 = \frac{2}{3} \times \mu_{\rm Au_2O_{3(sd)}}^0 - \frac{4}{3} \times \mu_{\rm Au_{(sd)}}^0 - \mu_{\rm O_{2(g)}}^0 \\ & \Delta_{\rm r} G^0 = \frac{2}{3} \times 163, 3 - \frac{4}{3} \times 0 - 0 = 108, 87 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{split}$$

$$\Delta_r G^0 = \frac{2}{3} \times \Delta_f H^0_{\text{Au}_2\text{O}_{3(\text{sd})}} - 298 \times \left(-185,17 \times 10^{-3}\right) = 108,87 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\rm f} H^0_{\rm Au_2O_{3(sd)}} = \frac{\left[108,87 + 298 \times \left(-185,17 \times 10^{-3}\right)\right] \times 3}{2} = 80,53 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

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].

$$\Delta_r G^0 = 53,69 + 0,185 \times T \quad (kJ.mol^{-1})$$

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

$$p_{corr} = p^{0} \times exp\left(\frac{\Delta_{r}G_{T}^{0}}{R \times T}\right)$$

$$p_{corr} = 1 \times exp\left(\frac{53,69 + 0,185 \times 298}{8,314 \times 10^{-3} \times 298}\right) = 1,21 \times 10^{19} \text{ bar}$$



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

Dans l'air où $p(O_2) = 0.2$ bar $<< p_{corr}$, l'or n'est pas corrodé à l'air (métal noble).

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 :

 $Au_{(sd)}$, $Au^{3+}_{(aq)}$, $Au(OH)_{3(sd)}$ et $AuO_{2(sd)}$. La concentration de l'espèce Au^{3+} en solution est prise égale à $C_{tra} = 10^{-5}$ mol. L^{-1} .

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

$$Au \left(OH\right)_{3(sd)} = Au_{(aq)}^{3+} + 3HO_{(aq)}^{-}$$

$$K_{s} = \left[Au^{3+}\right]_{eq} \times \left[HO^{-}\right]_{eq}^{3}$$

$$-\log_{10}\left(K_{s}\right) = -\log_{10}\left(\left[Au^{3+}\right]_{eq}\right) - 3\times\left(\log_{10}\left(K_{e}\right) - pH_{lim}\right)$$

$$pK_{s} = -\log_{10}\left(C_{tra}\right) + 3\times pK_{e} - 3\times pH_{lim}$$

$$pH_{lim} = \frac{3\times pK_{e} - \log_{10}\left(C_{tra}\right) - pK_{s}}{3}$$

$$pH_{lim} = pK_{e} - \frac{1}{3}\times\left(pK_{s} + \log_{10}\left(C_{tra}\right)\right)$$

$$pH_{lim} = 14 - \frac{1}{3}\times\left(44,1 + \log_{10}\left(10^{-5}\right)\right) = 0,97$$



- 2) Etude de la précipitation de l'hydroxyde Au(OH)3(sd):
 - 2.a) Etablir l'expression de $E^0_{Au(OH)_{3(sd)}/Au_{(sd)}}$ en fonction de $E^0_{Au^{3_4}_{(aa)}/Au_{(sd)}}$, du produit de solubilité K_s

de Au(OH)3(sd) et de la constante Ke d'autoprotolyse de l'eau.

$$\begin{aligned} \text{Methode:} \\ \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- &= \text{Au} \qquad \Delta_r G_1^0 = -3 \times F \times E_1^0 \\ \text{Au(OH)}_{3(\text{sd})} &= \text{Au}^{3+} + 3\text{HO}^- \ \Delta_r G_1^0 = -R \times T \times \text{Ln} \left(K_s \right) \\ \text{H}_2 \text{O} &= \text{H}^+ + \text{HO}^- \qquad \Delta_r G_{II}^0 = -R \times T \times \text{Ln} \left(K_e \right) \\ \text{Au(OH)}_{3(\text{sd})} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- &= \text{Au} + 3\text{H}_2 \text{O} \quad \Delta_r G_2^0 = -3 \times F \times E_2^0 \\ \text{(2)} &= (1) - 3 \times (\text{II}) + (1) \\ \Delta_r G_2^0 &= \Delta_r G_1^0 - 3 \times \Delta_r G_{II}^0 + \Delta_r G_1^0 \\ -3 \times F \times E_2^0 &= -R \times T \times \text{Ln} \left(K_s \right) + 3 \times R \times T \times \text{Ln} \left(K_e \right) - 3 \times F \times E_1^0 \end{aligned}$$

$$E_2^0 = \frac{-R \times T \times Ln(K_s) + 3 \times R \times T \times Ln(K_e) - 3 \times F \times E_1^0}{-3 \times F}$$

$$E_{2}^{0} = \frac{R \times T}{3 \times F} \times Ln(K_{s}) - \frac{R \times T}{F} \times Ln(K_{e}) + E_{1}^{0}$$

$$E_{2}^{0} = E_{1}^{0} + \frac{0.06}{3} \times \log_{10}(K_{s}) - 0.06 \times \log_{10}(K_{e})$$

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

2ème méthode:

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

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

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

$$Au(OH)_{3(sd)} + 3H^{+} + 3e^{-} = Au + 3H_{2}O$$

$$Au(OH)_{3(sd)} = Au^{3+} + 3HO^{-}$$

$$K_s = \left\lceil Au^{3+} \right\rceil \times \left\lceil HO^{-} \right\rceil^3$$

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

$$E = E_1^0 + \frac{0.06}{3} \times log_{10} \left(\frac{K_s}{\left[HO^-\right]^3} \right)$$

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

$$E = E_1^0 + \frac{0.06}{3} \times \log_{10} \left(\frac{K_s}{K_e^3} \times \left[H^+ \right]^3 \right)$$

$$E = E_1^0 + \frac{0.06}{3} \times \log_{10} \left(\frac{K_s}{K_s^3} \right) - 0.06 \times pH$$

D'où
$$E_2^0 = E_1^0 + 0.06 \times \log_{10} \left(\frac{K_s^{1/3}}{K_e} \right)$$

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

Couple (1):

$$Au^{3+} + 3e^{-} = Au$$
 (1)

$$E_{1} = E_{1}^{0} + \frac{0.06}{3} \times \log_{10} ([Au^{3+}])$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.06}{3} \times \log_{10} (C_{tra})$$

$$E_1 = 1,498 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10} (10^{-5}) = 1,398 \text{ V}$$



Couple (2):

$$Au(OH)_{3(sd)} + 3H^+ + 3e^- = Au + 3H_2O$$

$$E_{2} = E_{2}^{0} + \frac{0.06}{3} \times \log_{10} \left(\left[H^{+} \right]^{3} \right)$$

$$E_2 = E_2^0 - 0.06 \times pH$$

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

Couple (3):

$$AuO_{2(sd)} + 4H^+ + 1e^- = Au^{3+} + 2H_2O$$

$$E_{3} = E_{3}^{0} + \frac{0.06}{1} \times \log_{10} \left(\frac{\left[H^{+}\right]^{4}}{\left[Au^{3+}\right]} \right)$$

$$E_3 = E_3^0 - 0.24 \times pH - 0.06 \times \log_{10} ([Au^{3+}])$$

$$E_3 = 2,507 - 0,24 \times pH - 0,06 \times log_{10} (10^{-5})$$

$$E_1 = 2,807 - 0,24 \times pH$$

Couple (4):

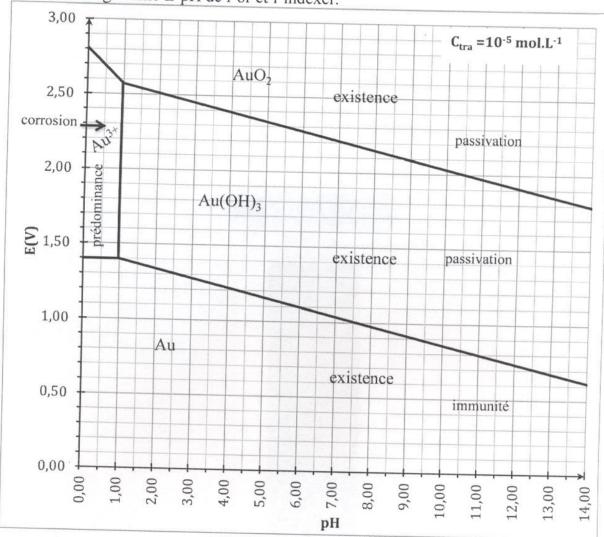
$$AuO_{2(sd)} + H_2O + H^+ + 1e^- = Au(OH)_3$$

$$E_{4} = E_{4}^{0} + \frac{0.06}{1} \times \log_{10} ([H^{+}])$$

$$E_4 = E_4^0 - 0,06 \times pH$$

$$E_4 = 2,630 - 0,06 \times pH$$

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