

Corrigé Mines-Ponts MP 2009

Jean-Marc Urbain

Lycée Janson de Sailly, Paris

L'or

- 1) Les règles pour obtenir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental sont les suivantes :

Principe d'Aufbau (ou principe de construction) : les électrons sont répartis au fur et à mesure dans les OA de manière à obtenir la configuration la plus stable possible. En pratique, ce principe est utilisé avec la règle mnémotechnique de Klechkowsky (on remplit les OA à $n+l$ croissant et à $n+l$ égal, à n croissant) qui, paradoxalement, même si elle ne donne pas l'ordre énergétique des OA, permet d'obtenir la configuration électronique de valence de chaque élément (sauf pour les exceptions).

Principe de Pauli : dans un atome, deux électrons ne peuvent pas être décrits par les quatre mêmes nombres quantiques. En conséquence, chaque OA ne peut accueillir que deux électrons avec des spins opposés.

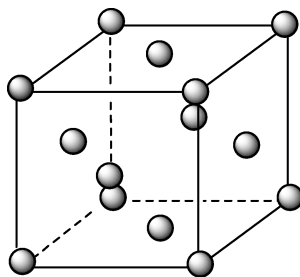
Règle de Hund : si un groupe d'OA dégénérées n'est pas complètement rempli, l'état fondamental est obtenu en répartissant les électrons sur le maximum d'OA avec des spins parallèles.

Au : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 \underline{5d^9} \underline{6s^2}$. Les électrons de valence (dans les OA de n le plus élevé et les OA en cours de remplissage) sont soulignés.

- 2) On obtient la configuration suivante (exception à la règle de Klechkowsky) :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 \underline{5d^{10}} \underline{6s^1}.$$

- 3) Schéma de la maille de la structure cubique faces centrées de l'or :



- 4) La structure est dite compacte car le taux d'occupation de l'espace (« compacité ») est maximal ($C = 0,74$ ici), les atomes modélisés par des sphères dures ayant la coordinence (nombre de plus proches voisins) la plus élevée possible (12 ici). Les atomes d'or sont par exemple au contact suivant la diagonale des faces donc :

$$a\sqrt{2} = 4R_{Au} \quad a\sqrt{2} = 4R_{Au}. \text{ On obtient avec les données : } a = 403 \text{ pm.}$$

- 5) Les sites octaédriques se trouvent au milieu de chaque arête de la maille et il y en a un au centre de la maille, soit 4 sites octaédriques en propre. Le rayon maximal

R_O d'un atome pouvant s'y insérer vérifie : $R_O + R_{Au} = \frac{a}{2} \cdot R_O + R_{Au} = \frac{a}{2}$. On obtient $R_O = 57 \text{ pm}$.

6) Il s'agit d'un alliage de substitution.

$$a' = \sqrt[3]{\frac{3M_{Au} + M_{Ni}}{\rho' N_A}} \quad a' = \sqrt[3]{\frac{3M_{Au} + M_{Ni}}{\rho' N_A}}$$

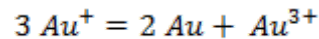
7) L'expression est la suivante :

8) En faisant le rapport des expressions des paramètres de maille, on obtient :

$$a' = a \cdot \sqrt[3]{\frac{\rho}{\rho'} \times \frac{3M_{Au} + M_{Ni}}{4M_{Au}}}$$

En utilisant $\rho' = 0,9 \rho$ on obtient : $a' \approx 390 \text{ pm}$.

9) On peut envisager la réaction de dismutation de l'ion Au^+ d'équation :



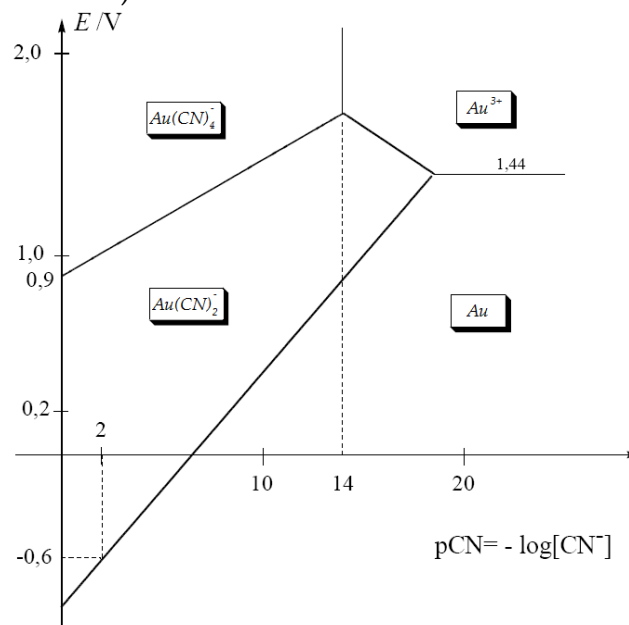
10) En utilisant l'égalité des potentiels à l'équilibre ou en utilisant les $\Delta_{1/2} G^\circ$ $\Delta_{1/2} G^\circ$

on obtient (en posant $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$ $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$ à 298 K dans toutes les expressions qui suivent) :

$$E^\circ(\text{Au}(\text{CN})_2^- / \text{Au}) = E^\circ(\text{Au}^+ / \text{Au}) - 0,059 \cdot \log \beta(\text{Au}(\text{CN})_2^-) = -0,60 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Au}(\text{CN})_4^- / \text{Au}(\text{CN})_2^-) = E^\circ(\text{Au}^{3+} / \text{Au}^+) - \frac{0,059}{2} \cdot \log \left(\frac{\beta(\text{Au}(\text{CN})_4^-)}{\beta(\text{Au}(\text{CN})_2^-)} \right) = 0,87 \text{ V}$$

11) Qualitativement : le nombre d'oxydation de l'or augmente si E augmente et les complexes se trouvent vers la gauche (lorsque la concentration en ions cyanure est élevée dans le milieu).



12) A la frontière verticale entre les domaines 1 ($\text{Au}(\text{CN})_4^-$ $\text{Au}(\text{CN})_2^-$) et 2 (Au^{3+} Au^+), on lit $\text{pCN} = 14$.

Or on peut écrire la relation de Guldberg-Waage : $\beta(\text{Au}(\text{CN})_4^-) = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_4^-](\text{C}^-)^4}{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-]^4}$

$\beta(\text{Au}(\text{CN})_4^-) = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_4^-](\text{C}^-)^4}{[\text{Au}^{3+}][\text{CN}^-]^4}$ et on a également l'égalité des concentrations en

Au^{3+} Au^{3+} et $Au(CN)_4^-$ $Au(CN)_4^-$. On en tire : $\beta(Au(CN)_4^-) = 10^{56}$
 $\beta(Au(CN)_4^-) = 10^{56}$.

13) On écrit la relation de Nernst :

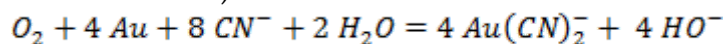
$$E(Au^{3+}/Au(CN)_2^-) = E^\circ(Au^{3+}/Au(CN)_2^-) + \frac{0,059}{2} \cdot \log \left(\frac{[Au^{3+}][CN^-]^2}{[Au(CN)_2^-](C^\circ)^2} \right)$$

Soit une pente de $-0,059$ V à la frontière.

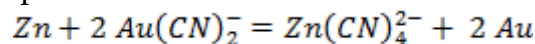
14) On écrit la loi de Nernst relative au couple :

$$E(O_{2(g)}/H_2O) = E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) + \frac{0,059}{4} \cdot \log \left(\frac{P_{O_2}[H_3O^+]^4}{P^\circ(C^\circ)^4} \right) = 0,60 \text{ V}$$

Les domaines d'existence sont disjoints. Le dioxygène oxyde l'or selon la réaction d'équation (en milieu alcalin) :

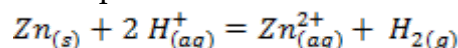


15) Le zinc réduit le complexe en or solide selon la réaction d'équation :



Cette réaction est quantitative car les domaines d'existence sont disjoints

16) Après récupération du solide et lavage, on peut proposer un traitement acide en solution pour oxyder sélectivement le zinc en ions Zn^{2+} qui passe ainsi en solution selon la réaction d'équation :



L'or solide est ensuite récupéré.

17) Dans l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie et l'entropie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont constantes ($\Delta_r C_p^\circ = 0$) dans l'intervalle de température considéré, en l'absence de changement d'état d'un réactant ou produit.

18) L'équation de la réaction est : $2 Ag_{(l)} + Cl_{2(g)} = 2 AgCl_{(l)}$.

19) Par application de la loi de Hess (les données sont les valeurs à 298 K) :

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot \Delta_f H^\circ(AgCl) + 2 \cdot \Delta_{fus} H^\circ(AgCl) - 2 \cdot \Delta_{fus} H^\circ(Ag) = -250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 \cdot S^\circ(AgCl_{(s)}) - 2 \cdot S^\circ(Ag_{(s)}) - S^\circ(Cl_{2(g)}) + 2 \cdot \frac{\Delta_{fus} H^\circ(AgCl)}{T_{fus}(AgCl)} - 2 \cdot \frac{\Delta_{fus} H^\circ(Ag)}{T_{fus}(Ag)}$$

$$\frac{\Delta_{fus} H^\circ(Ag)}{T_{fus}(Ag)} = -94 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Donc, dans l'intervalle de température considéré :

$$\Delta_r G^\circ = -250 \cdot 10^3 + 94 \cdot T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$20) \Delta_r G^\circ = -RT \ln \left(\frac{P^\circ}{P_{Cl_2}} \right) - RT \ln \left(\frac{P^\circ}{P_{Cl_2}} \right) \quad \text{ce qui donne :} \quad \log \left(\frac{P_{Cl_2}}{P^\circ} \right) = -4,3$$

$\log \left(\frac{P_{Cl_2}}{P^\circ} \right) = -4,3$. Une très faible pression en dichlore est suffisante pour oxyder l'argent.

21) A 1400 K l'argent et le zinc sont oxydés en chlorures non miscibles avec l'or (liquide à cette température). Le chlorure de zinc est gazeux et le chlorure d'argent peut être séparé de l'or soit par gravité (les deux sont liquides) soit en

refroidissant l'ensemble : l'or se solidifie et le chlorure d'argent, non miscible, ne peut être pris dans le solide et reste sous forme liquide.

- 22) L'anode « soluble » est constituée de l'or à purifier, la cathode est en or pur. Les deux électrodes sont reliées à un générateur extérieur. A l'anode l'or et l'argent sont oxydés en ions qui passent en solution alors qu'à la cathode seul les ions Au^{3+} sont réduits en Au.

- 23) On a : $n(e^-) = 3.n(\text{Au})$ et de plus comme le rendement faradique est supposé égal à 1, on a une énergie massique fournie par l'électrolyseur égale à :

$$\frac{W}{m(\text{Au})} = \frac{n(e^-) \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta V}{m(\text{Au})} = \frac{3.n(\text{Au}) \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta V}{m(\text{Au})} = \frac{3 \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta V}{M(\text{Au})} = 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$$

Fin