

SESSION 2013

---

AGRÉGATION  
CONCOURS EXTERNE

Section : PHYSIQUE - CHIMIE  
Option : CHIMIE

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

---

*Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.*

*L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.*

*Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.*

*De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB :** *La copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Tournez la page S.V.P.

# L'or

Le sujet se compose de plusieurs parties indépendantes au sein desquelles de nombreuses questions ou sous-parties sont elles-mêmes indépendantes les unes des autres.

## Données et notations générales :

- numéros atomiques :	Au ( $Z = 79$ ) ; Ag ( $Z = 47$ ) ; Hg ( $Z = 80$ )
- masse molaire de l'or :	$M_{\text{Au}} = 196,97 \text{ g mol}^{-1}$
- masse molaire du cuivre :	$M_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g mol}^{-1}$
- $N_A$ la constante d'AVOGADRO :	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- $F$ la constante de FARADAY :	$F = 9,649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
- $R$ la constante des gaz parfaits :	$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- $k_B$ la constante de BOLTZMANN :	$k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
- $h$ la constante de PLANCK :	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
- $e$ la charge élémentaire :	$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
- $m_e$ la masse de l'électron :	$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
- vitesse de la lumière dans le vide :	$c_0 = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
- permittivité du vide :	$\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
- $p^\circ$ la pression standard :	$p^\circ = 1 \text{ bar}$

Corps pur	Or	cuivre	argent
Températures de fusion sous $p^\circ$	$T_{\text{Au}}^* = 1337 \text{ K}$	$T_{\text{Cu}}^* = 1356 \text{ K}$	$T_{\text{Ag}}^* = 1235 \text{ K}$
Rayon métallique	144 pm	128 pm	144 pm
Système de cristallisation	Cubique à faces centrées	Cubique à faces centrées	Cubique à faces centrées

## Données thermodynamiques à 298 K :

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Au(s)		47,40
Au(l)	+ 12,6	56,8
Cl <sub>2</sub> (g)		223,1
AuCl <sub>3</sub> (s)	-117,6	148,0

Les oxydes d'or sont instables. Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'un des moins instables, présente une enthalpie standard de formation (estimée) largement positive à 298 K.

## L'or proche de la fusion :

masse volumique de la phase liquide :  $1,73 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$

masse volumique de la phase solide :  $1,84 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$

$\Delta_{\text{fus}} H^\circ_{\text{Au}} = 12,55 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tensions de surface :

$$\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 7,3 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-2} \quad \gamma(\text{H}_g) = 4,4 \times 10^{-1} \text{ J m}^{-2} \quad \gamma(\text{EtOEt}) = 1,7 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$$

Potentiels standard à 298 K :

Couple	E°
H <sup>+</sup> (aq) / H <sub>2</sub> (g)	E <sub>1</sub> <sup>°</sup> = 0 V
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq) / NO (g)	E <sub>2</sub> <sup>°</sup> = 0,96 V
Au <sup>+</sup> (aq) / Au (s)	E <sub>3</sub> <sup>°</sup> = 1,68 V
Au <sup>3+</sup> (aq) / Au (s)	E <sub>4</sub> <sup>°</sup> = 1,50 V
Au <sup>3+</sup> (aq) / Au <sup>+</sup> (aq)	E <sub>5</sub> <sup>°</sup> = 1,41 V
Cl <sub>2</sub> (g) / Cl <sup>-</sup> (aq)	E <sub>6</sub> <sup>°</sup> = 1,36 V
Zn <sup>2+</sup> (aq) / Zn (s)	E <sub>7</sub> <sup>°</sup> = - 0,76 V

Constantes globales de formation à 298 K :

Formule du complexe	Valeur de la constante
AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	log β <sub>2</sub> = 12
AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	log β <sub>4</sub> = 30
Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	log β <sub>2</sub> ' = 38
Au(CN) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	log β <sub>4</sub> ' = 56

$$\text{p}K_a (\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,2$$

Tables de caractères des groupes C<sub>2v</sub>, C<sub>4v</sub>, D<sub>4h</sub>, T<sub>d</sub> et D<sub>∞h</sub> :

C <sub>2v</sub>	E	C <sub>2</sub>	σ <sub>v</sub> (xz)	σ' <sub>v</sub> (yz)		
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	z	x <sup>2</sup> , y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub>	1	1	-1	-1	R <sub>z</sub>	xy
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1	x, R <sub>y</sub>	xz
B <sub>2</sub>	1	-1	-1	1	y, R <sub>x</sub>	yz

C <sub>4v</sub>	E	2C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	2σ <sub>v</sub>	2σ <sub>d</sub>		
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	z	x <sup>2</sup> + y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1	R <sub>z</sub>	
B <sub>1</sub>	1	-1	1	1	-1		x <sup>2</sup> - y <sup>2</sup>
B <sub>2</sub>	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y), (R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> )	(xz, yz)

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		$(xz, yz)$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$(x, y)$	

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		
$E$	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$	$(xy, xz, yz)$

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_\infty^\Phi$	...	$\infty\sigma_v$	$i$	$2S_\infty^\Phi$	...	$\infty C_2$		
$\Sigma_g^+$	1	1	...	1	1	1	...	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$\Sigma_g^-$	1	1	...	-1	1	1	...	-1		$(xz, yz)$
$\Pi_g$	2	$2\cos\Phi$	...	0	2	$-2\cos\Phi$	...	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$\Delta_g$	2	$2\cos 2\Phi$	...	0	2	$2\cos 2\Phi$	...	0		
...	...	...	...	...	...	...	...	...		
$\Sigma_u^+$	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	$z$	
$\Sigma_u^-$	1	1	...	-1	-1	-1	...	1		
$\Pi_u$	2	$2\cos\Phi$	...	0	-2	$2\cos\Phi$	...	0		$(x, y)$
$\Delta_u$	2	$2\cos 2\Phi$	...	0	-2	$-2\cos 2\Phi$	...	0		
...	...	...	...	...	...	...	...	...		

## Partie A — Structure électronique & conséquences

### A.I. L'or : un métal relativiste

L'or a des propriétés très différentes des autres métaux de la classification périodique. Par exemple, sa couleur caractéristique, jaune, le distingue des métaux qui l'entourent (Pd, Ag, Cd, Pt, Hg) lesquels présentent tous un aspect argenté.

De plus, l'or possède quelques propriétés exceptionnelles :

- le couple  $\text{Au}^+(\text{aq})/\text{Au}(\text{s})$  possède le potentiel redox le plus élevé de la classification périodique pour les métaux ;
- l'élément or est le métal le plus électronégatif dans la classification de PAULING avec une électronégativité de 2,4 ;
- l'or est facilement réduit ;
- les vapeurs d'or sont constituées de molécules diatomiques dont l'énergie de dissociation est élevée ( $221 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et bien plus élevée que celles de nombreuses molécules diatomiques non métalliques (par exemple  $\text{I}_2$ ) ;
- plusieurs composés d'or présentent des forces interatomiques faibles – mais du même ordre de grandeur qu'une liaison hydrogène – qui semblent contrôler la structure de certains complexes.

L'ensemble de ses propriétés font ainsi de l'or un métal unique dans la classification périodique. Nous allons essayer de déterminer dans cette partie quelques causes de ce particularisme.

A.I.1 Quelle est l'origine du symbole « Au » pour l'or ?

A.I.2 L'or métallique est prodigieusement *ductile* et *malléable* : définir ces deux termes.

A.I.3 Indiquer trois applications usuelles de l'or.

A.I.4 Configuration électronique.

- Rappeler la configuration électronique de l'atome d'or dans son état fondamental.
- L'or vérifie-t-il la règle de KLECHKOWSKI ? Pourquoi ?
- Déduire de la configuration électronique fondamentale le terme spectroscopique associé.
- Que désigne-t-on par « contraction des lanthanides » ? Quelles en sont les principales conséquences ? On en proposera une justification générale et courte.

Un certain nombre des propriétés de l'or provient d'effets relativistes. Ceux-ci ne sont pas pris en compte par les approches quantiques classiques.

A.I.5 Quel est le nom de l'équation qu'il faudrait résoudre pour recouvrer simultanément les propriétés quantiques et les propriétés relativistes de l'or ? De quelle année, à dix ans près, cette équation date-t-elle ?

L'approche semi-classique de BOHR permet de mettre en évidence quelques-uns des effets de la relativité sur la structure électronique d'un atome d'hydrogène.

A.I.6 Qu'appelle-t-on le modèle de BOHR ? Situer à dix ans près la date de ce modèle. À quoi correspond le rayon de BOHR par la suite noté  $a_0$  ? Quelle est sa valeur numérique ?

Dans un premier temps, nous allons retrouver les résultats du modèle de BOHR classique dans le cas d'un hydrogénoïde. On supposera d'abord que la trajectoire de l'électron autour d'un noyau de numéro atomique  $Z$  est circulaire et classique. Dans ce cas, la force centrifuge qui s'exerce sur l'électron doit exactement compenser l'attraction électrostatique entre ce noyau et cet électron. On précise ici que la norme de la force centrifuge est égale à  $\|\vec{F}_c\| = m_e \omega^2 R$ , expression dans laquelle  $m_e$  désigne la masse de l'électron,  $\omega$  sa vitesse angulaire de rotation et  $R$  la distance électron-noyau.

A.I.7 Rappeler la définition d'un hydrogénoïde et en donner trois exemples.

A.I.8 Rappeler la valeur de la force électrostatique qui s'exerce sur l'électron. En écrivant la condition d'équilibre des forces, établir une relation reliant  $\omega$  à  $Z$ .

A.I.9 Quel est le lien entre la vitesse radiale de l'électron,  $v$ , et sa vitesse angulaire de rotation ? En déduire une expression de  $v$  en fonction, entre autres, de  $Z$ ,  $R$  et  $m_e$ .

On admet, suivant le travail de BOHR, que la norme du moment cinétique  $L = \|\vec{L}\|$  de l'électron est quantifiée et qu'elle s'exprime en fonction d'un nombre quantique  $n$  selon :

$$L = m_e R^2 \omega = n\hbar = \frac{nh}{2\pi}$$

où  $h$  désigne la constante de PLANCK et  $n$  un nombre entier.

A.I.10 En faisant apparaître le moment cinétique, déduire l'expression du rayon  $a_0$  de BOHR associé à la distance électron-noyau pour  $n = 1$ , puis l'expression de la distance électron-noyau  $R_n$  pour tout  $n$ , en fonction de  $a_0$ .

A.I.11 En déduire en fonction de  $n$  : la vitesse  $v$  de l'électron, son énergie cinétique  $E_c^n$ , son énergie potentielle  $E_p^n$  et son énergie totale  $E_T^n$ . Calculer l'énergie  $E_T^1$  ( $n = 1$ ) en eV. Que pouvez-vous dire des énergies  $E_n$  par rapport à celles obtenues par la résolution exacte de l'équation de SCHRÖDINGER ?

A.I.12 D'après les principes de la mécanique quantique, ce nombre  $n$  peut-il être nul ?

Nous allons supposer maintenant que l'on peut introduire au premier ordre les effets relativistes en remplaçant la masse classique de l'électron par sa masse relativiste :

$$m_{\text{rel}} = \frac{m_e}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

expression dans laquelle  $c$  est la célérité de la lumière et  $m_e$  la masse classique de l'électron.

A.I.13 Montrer que la distance relativiste  $R_n^{\text{relat}}$  électron-noyau s'exprime sous la forme :

$$R_n^{\text{relat}} = R_n^{\text{non-relat}} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

A.I.14 Exprimer cette distance en fonction de  $n$  et  $Z$  et en y introduisant la constante de structure fine :  $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$  dont on calculera la valeur numérique.

A.I.15 Dans quelle limite sur  $Z$ , pour  $n = 1$ , cette distance peut-elle s'exprimer ? Expliquer, qualitativement, la raison physique de l'existence de cette limite en considérant par exemple l'équilibre des forces.

A.I.16 Dans une approche quantique exacte, la vitesse de l'électron n'est pas définie. Que peut-on cependant conclure quant à l'incertitude sur l'impulsion de l'électron lorsque  $Z$  augmente ? Qu'en résulte-t-il quant à la stabilité d'un électron 1s pour de très grands  $Z$  ?

A.I.17 Exprimer l'énergie totale du système dans le cas relativiste en fonction de l'énergie non-relativiste

A.I.18 Dans le cas des hydrogénoïdes associés à H et Au, calculer pour  $n = 1$ , dans l'approche relativiste précédente, la vitesse de l'électron ainsi que le rapport  $\tau$  entre l'énergie relativiste et l'énergie non-relativiste,  $\tau = \frac{E_{\text{relativiste}}}{E_{\text{classique}}}$ .

A.I.19 Qu'en conclure pour un atome léger comme H et pour un atome lourd comme Au ? De manière générale, les effets relativistes sont-ils stabilisants ou déstabilisants pour l'hydrogénoïde ?

A.I.20 Quelle est la conséquence des effets relativistes sur la taille des orbitales 1s ? Calculer le rapport entre rayon relativiste et rayon classique pour H et Au.

On observe une contraction de toutes les orbitales de type s et p pour les atomes lourds lorsque les effets relativistes sont pris en considération.

A.I.21 Pourquoi toutes les orbitales s sont-elles contractées ? On pourra pour répondre à cette question utiliser par exemple un critère de symétrie et une décomposition des fonctions d'onde, dans une approche mono-électronique, en parties radiales et angulaires.

A.I.22 Les effets relativistes induisent une dilatation des orbitales 5d de l'or. Expliquez ce phénomène en utilisant un argument électrostatique simple.

## A.II Conséquences des effets relativistes

A.II.1 Stabilité des ions de l'or

a. Donner la configuration électronique et le terme spectroscopique de l'état fondamental du cation  $\text{Au}^+$ . Dédire de la partie précédente une explication du fait que l'énergie de première ionisation de l'or est parmi les plus élevées des métaux de transition.

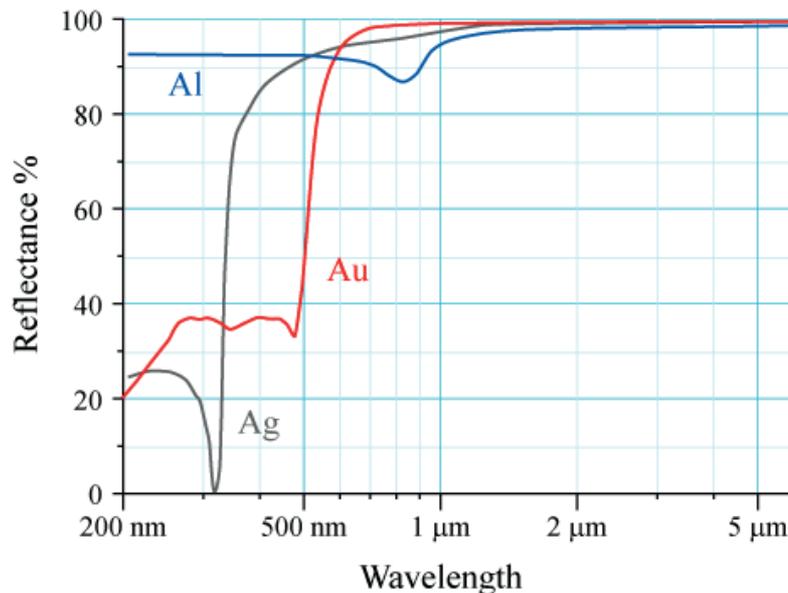
b. Quels sont la configuration électronique et le terme spectroscopique de l'état fondamental de l'anion  $\text{Au}^-$  ? Déduire de la partie précédente pourquoi l'or possède l'affinité électronique la plus importante des métaux de transition. Déduire des deux questions précédentes l'origine de la forte électronégativité de l'or (on pourra utiliser toute échelle d'électronégativité mais on en précisera le nom et le principe d'obtention).

c. Une manière de synthétiser l'or au degré d'oxydation -I est de faire réagir du césium métallique, de l'oxyde de césium et de l'or métallique pour obtenir les composés  $\text{CsAu}$  et  $\text{Cs}_3\text{AuO}_2$ . Écrire l'équation de cette réaction. Donner les nombres d'oxydation des éléments dans les différents réactifs et produits (indication : il n'y a pas de liaison O-O ni dans les produits ni dans les réactifs). Vis-à-vis de l'or, comment appelle-t-on ce type de réaction ?

d. Que désigne-t-on par *liaison aurophile* ? Que peut-on dire de la longueur de cette liaison ?

### A.II.2 Couleur de l'or métallique

Nous allons maintenant nous intéresser à l'une des spécificités de l'or métal qui est sa couleur. La figure ci-dessous présente la réflectance de trois métaux (aluminium, argent et or) en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente.

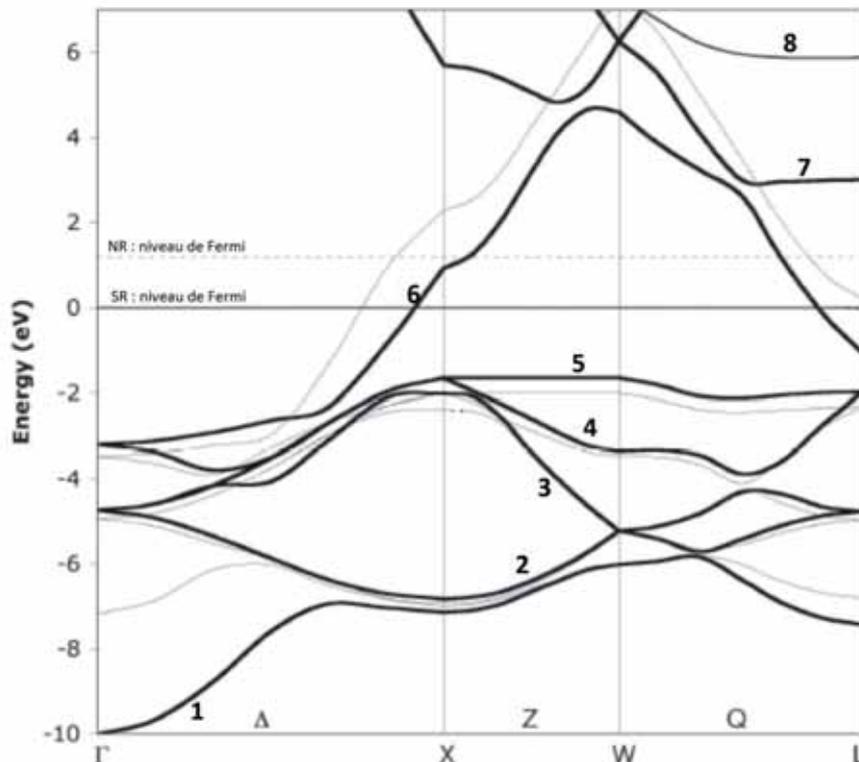


a. Rappeler la gamme de longueurs d'ondes correspondant à la lumière visible (pour l'œil humain) et donner, en eV, les énergies des photons associés.

b. Donner une définition de la réflectance.

c. Peut-on distinguer ces trois métaux simplement par leur aspect (on néglige l'oxydation) ? Justifier. Dans un miroir domestique, quel métal faut-il utiliser pour obtenir la meilleure restitution d'une image dans le visible ? Pour réfléchir un rayonnement infrarouge de 1  $\mu\text{m}$  de longueur d'onde, quel métal serait le plus efficace ?

La structure de bandes de l'or métal a été calculée en utilisant une approche non relativiste (NR) et une approche relativiste (SR). Ces structures sont représentées sur la figure ci-dessous respectivement en trait clair (NR) et trait foncé (SR). On a placé les niveaux de FERMI pour ces deux calculs. Les bandes sont numérotées sur les graphes.



d. Rappeler la définition du niveau de FERMI dans un solide. D'après le diagramme de bandes, quelles sont les propriétés électriques de l'or dans le cas NR et dans le cas SR ?

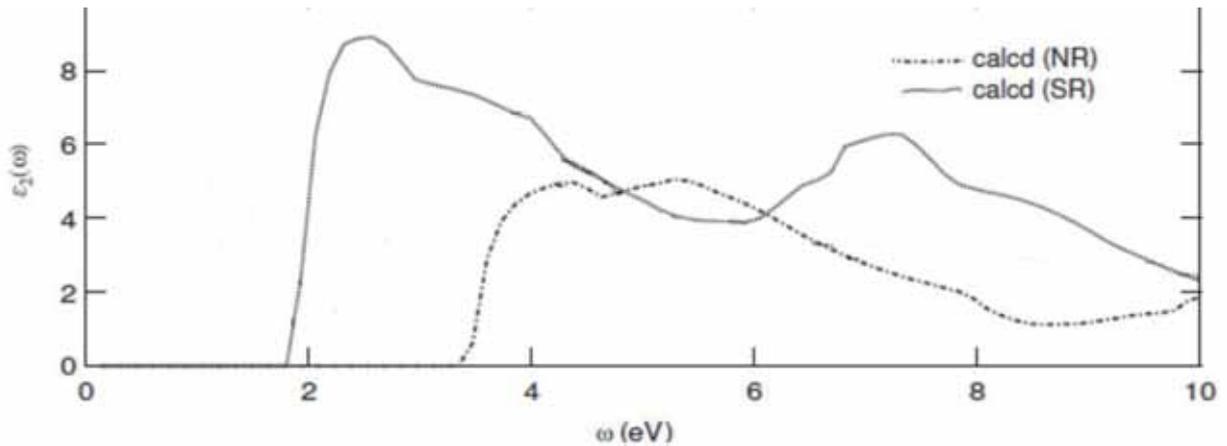
e. Donner la gamme d'énergie où se trouvent essentiellement les bandes à caractère 5d pour l'or dans ces deux cas.

f. Quelle est la nature dominante (s, p, d, f) de la bande 1 au point  $\Gamma$ , de la bande 6 au niveau de FERMI près du point X et près du point L? Justifier.

g. Discuter les différences du diagramme de bandes de l'or selon que les effets relativistes sont pris en compte ou non. Ces résultats sont-ils cohérents avec les résultats de la sous-partie A.I ?

h. Quelle est la règle de sélection classique pour les transitions électroniques en phase solide ?

La figure suivante présente la partie imaginaire de la constante diélectrique calculée pour l'or dans les cas non-relativiste (NR) et relativiste (SR). Cette grandeur est d'autant plus grande que les photons d'énergie  $\omega$  sont absorbés par l'or.

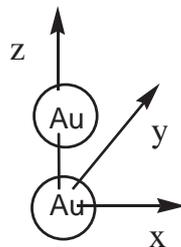


- i. En déduire si l'or est coloré selon que l'on considère, ou non, les effets relativistes. Justifier.
- j. En supposant que l'énergie minimale des photons absorbés corresponde à des transitions électroniques de niveaux occupés profonds vers des niveaux vacants d'énergies juste supérieures au niveau de FERMÍ, déduire entre quelles bandes et à quels points de l'espace réciproque se produisent ces transitions dans les cas NR et SR.
- k. De quel(s) type(s) de transition(s) s'agit-il ( $s \rightarrow s$ ,  $s \rightarrow p$ ,  $d \rightarrow s$ ,  $d \rightarrow p$ , ...)?

### A.II.3 Le dimère d'or

Dans la partie suivante nous allons nous intéresser à la structure du dimère de l'or.

On utilisera l'orientation donnée ci-dessous :



- a. Préciser les orbitales de valence de l'or. Pourquoi peut-on négliger l'effet des orbitales atomiques (OA) f sur la formation des liaisons Au–Au ? Faut-il prendre en compte les orbitales 6p pour étudier la formation de la liaison Au–Au ?
- b. Quel est le groupe de symétrie dont relève la molécule Au<sub>2</sub> ? Justifier que l'on peut travailler dans le groupe D<sub>4h</sub>.
- c. Déterminer les représentations réductibles associées aux orbitales atomiques 6s et 5d des atomes d'or dans la molécule Au<sub>2</sub> dans le groupe D<sub>4h</sub>. En déduire la décomposition en représentation(s) irréductible(s) dans le groupe D<sub>4h</sub>. En déduire la décomposition dans le groupe de symétrie de Au<sub>2</sub>.
- d. Déterminer les orbitales de symétrie de Au<sub>2</sub> associées aux différentes représentations irréductibles.

e. Donner le type de recouvrement ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  ...) et la nature des interactions (liantes, antiliantes ou non liantes) entre les orbitales atomiques impliquées dans ces orbitales de symétrie.

On donne l'énergie des orbitales de Au : 5d à -11 eV et 6s à -9,5 eV.

f. En déduire qualitativement le diagramme d'orbitales moléculaires (OM) de  $\text{Au}_2$  en précisant les éléments de construction. On indiquera, sur ce diagramme et pour chaque OM de symétrie, une figuration des contributions majoritaires et des phases relatives des orbitales atomiques constitutives. *On utilisera pour construire le diagramme le fait que l'intégrale d'échange entre l'atome d'or 1 et l'atome d'or 2,  $\langle 6s_1 | H | 6s_2 \rangle$ , est 1,5 fois plus grande que l'écart énergétique 5d-6s et que la plus grande intégrale d'échange  $\langle 5d_1 | H | 5d_2 \rangle$  est environ la moitié de l'écart énergétique 5d-6s.*

g. Justifier que  $\langle 6s_1 | H | 6s_2 \rangle$  soit supérieure en valeur absolue à  $\langle 5d_1 | H | 5d_2 \rangle$ .

h. Expliquer le caractère liant (ou anti-liant...) des OM provenant majoritairement des OA 5d. Qu'en est-il de la haute occupée (HO) et de la basse vacante (BV) ?

i. Quelle(s) orbitale(s) moléculaire(s) domine(nt) la liaison dans  $\text{Au}_2$  ? Quel est alors, *a priori*, l'indice de liaison ?

On donne dans le tableau suivant différentes propriétés expérimentales observées pour les dimères  $\text{Ag}_2$  et  $\text{Au}_2$  :

	Énergie d'ionisation /eV	Distance d'équilibre /pm	Energie de dissociation /eV
$\text{Ag}_2$	7,5	253	1,65
$\text{Au}_2$	9,5	247	2,29

On donne l'énergie des orbitales de Ag : 4d à -12 eV et 5s à -7,5 eV.

j. Commenter les positions relatives des orbitales atomiques de l'argent et de l'or.

k. Donner le diagramme d'OM du dimère  $\text{Ag}_2$ . Comment diffère-t-il de celui de  $\text{Au}_2$  ? Qu'en déduire quant à l'indice de liaison du dimère  $\text{Ag}_2$  par rapport au dimère  $\text{Au}_2$  ? Comparer ce résultat avec les données expérimentales.

l. Quelle est la cause de la stabilité accrue du dimère d'or ? Sous quelle forme est l'or en phase gazeuse ?

m. En supposant négligeable l'effet des orbitales 6p, déduire du diagramme d'OM de l'or celui du dimère de mercure  $\text{Hg}_2$ . En déduire la structure (atomique ou moléculaire) du mercure sous forme gazeuse.

## Partie B — Alliages et complexes

### B.I L'or et ses alliages

B.I.1 Quel est le volume d'un lingot d'or d'un kilogramme (à 25°C) ? Commenter brièvement.

B.I.2 L'or forme de nombreux alliages métalliques, notamment avec l'argent et le cuivre. S'agit-il d'alliages d'insertion ou d'alliages de substitution ? Quelles sont les conditions structurales (supposées vérifiées ici) qui permettent d'envisager ces types d'alliages ?

B.I.3 Allure du diagramme binaire isobare (à  $p^\circ$ ) solide-liquide or-argent

a. Donner l'allure schématique et simplifiée du diagramme binaire isobare solide-liquide or-argent en supposant que le mélange est idéal en phase liquide et en phase solide. On légendera le plus précisément possible ce schéma. On notera  $x$  (resp.  $y$ ) la composition en or de la phase solide (resp. liquide),  $T_{\text{Au}}^*$  la température de fusion de l'or pur et  $T_{\text{Ag}}^*$  celle de l'argent pur à  $p^\circ$ .

b. Les équations des deux courbes de ce diagramme sont solutions d'un système de deux équations faisant intervenir d'une part  $T_{\text{Au}}^*$  et l'enthalpie standard de fusion de l'or (notée  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_{\text{Au}}$ ) et, d'autre part,  $T_{\text{Ag}}^*$  et l'enthalpie standard de fusion de l'argent (notée  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_{\text{Ag}}$ ). Établir ce système de deux équations. Aucune résolution analytique de ce système n'est demandée dans cette question.

B.I.4 Allure du diagramme binaire isobare solide-liquide or-cuivre

Le mélange expérimental s'éloigne cependant de l'idéalité précédente et le diagramme présente un minimum ( $T = 911^\circ\text{C}$ ) pour une fraction massique en or notée  $w_m = 0,801$ .

a. Quel nom donne-t-on à ce mélange particulier ?

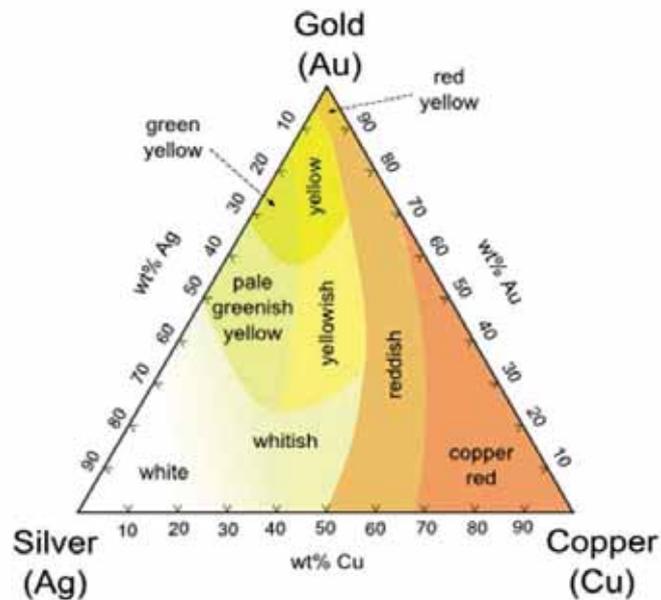
b. Pourquoi dit-on qu'on risque de le confondre avec un corps pur ? Quelle propriété permet de le distinguer d'un corps pur ?

c. Quelle est la composition molaire de ce mélange particulier ?

d. Donner l'allure schématique et simplifiée du diagramme binaire isobare solide-liquide or-cuivre. On légendera le plus précisément possible ce schéma et on se limitera aux températures supérieures à  $800^\circ\text{C}$ .

e. Ce diagramme doit être modifié aux températures plus basses à cause de transformations observées à l'état solide : quelles transformations est-on susceptible d'observer ?

B.I.5 En joaillerie, des diagrammes ternaires isothermes en forme de triangles équilatéraux sont utilisés pour, entre autres, prévoir la couleur d'un alliage d'or, d'argent et de cuivre. Un tel diagramme est fourni ci-après (on indique que « wt% Ag » signifie « pourcentage massique en Ag »). Indiquer comment lire la composition d'un alliage Au-Ag-Cu sur un tel diagramme et donner la composition de l'alliage correspondant au point commun aux zones *reddish*, *yellowish* et *whitish*.



## B.II. Quelques aspects généraux des propriétés d'oxydo-réduction de l'élément or en solution aqueuse

### B.II.1. L'or dans la nature.

L'or est inaltérable à l'air et à l'eau. Justifier brièvement ces deux faits. Dans la nature, à quel état d'oxydation trouve-t-on l'élément or ? Quel qualificatif usuel donne-t-on au métal or ?

On s'intéresse par la suite aux *propriétés d'oxydo-réduction de l'or en solution aqueuse à travers deux exemples : l'eau régale et l'hydrométallurgie de l'or.*

### B.II.2. L'eau régale.

- L'or est-il *a priori* oxydable par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ou par une solution aqueuse d'acide nitrique ? Justifier brièvement.
- En présence d'ions chlorure, les ions  $\text{Au}^+$  et  $\text{Au}^{3+}$  peuvent former deux complexes :  $\text{AuCl}_2^-$  et  $\text{AuCl}_4^-$ .
  - Quelle est la géométrie probable du complexe  $\text{AuCl}_4^-$  ? Justifier.
  - Calculer les potentiels standard d'oxydoréduction des trois couples  $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ ,  $\text{AuCl}_4^-/\text{AuCl}_2^-$  et  $\text{AuCl}_2^-/\text{Au}$ .
  - Montrer que l'ion  $\text{AuCl}_2^-$  peut se dismuter. Écrire l'équation de cette réaction. Calculer sa constante d'équilibre.
- Expliquer alors pourquoi l'or est oxydable par un mélange d'acide nitrique concentré et d'acide chlorhydrique dans des proportions *ad hoc*.
- Sous quelle forme se trouve l'or à l'issue de cette oxydation ? Écrire l'équation-bilan de cette réaction et calculer sa constante d'équilibre.

### B.II.3 Étude du complexe $\text{AuH}_4^-$

Nous avons vu dans la partie précédente que la formation du complexe  $\text{AuCl}_4^-$  permet l'oxydation de l'or métal. Récemment un complexe isostructural  $\text{AuH}_4^-$  a été observé en matrice de gaz rare. Nous allons étudier quelques-unes de ses propriétés.

Deux géométries classiques existent pour les complexes de type  $\text{ML}_4$  : la géométrie tétraédrique et la géométrie plan carré. Ainsi,  $\text{NiCl}_4^{2-}$  et  $\text{PtCl}_4^{2-}$  ont une structure électronique semblable à  $\text{AuCl}_4^-$  ; mais le premier présente une géométrie tétraédrique alors que le second est plan carré.

Nous allons donc déterminer la structure électronique de  $\text{AuH}_4^-$  dans ces deux géométries pour prédire l'isomère le plus stable. Nous déterminerons ensuite les propriétés spectroscopiques (en particulier dans le domaine infra-rouge) associées à ces deux géométries, ce qui permettra par comparaison à l'expérience de valider (ou non) la structure proposée.

#### a. Structure électronique de $\text{AuH}_4^-$ tétraédrique

- i. Représenter le complexe  $\text{AuH}_4^-$  tétraédrique en précisant les orientations des axes selon les conventions usuelles. Quel est le groupe de symétrie associé à ce complexe ?
- ii. Précisez le nombre d'électrons de valence utilisés pour construire le diagramme d'OM (on négligera la contribution des OA 4f et 6p).
- iii. Déterminer les représentations irréductibles associées aux orbitales atomiques 6s et 5d de l'or. Expliquez pourquoi cette détermination est triviale pour les OA de l'atome d'or dans ce complexe.
- iv. Déterminer la représentation réductible associée aux 4 OA 1s des atomes d'hydrogène et en déduire la décomposition en représentations irréductibles. Donner la représentation schématique des orbitales de symétrie associées à ces représentations irréductibles.
- v. Déterminer le diagramme d'OM de  $\text{AuH}_4^-$  tétraédrique en précisant schématiquement la forme des différentes OM (indiquer qualitativement la phase et les poids relatifs des différentes OA constitutives). Préciser leur nom caractérisé par leur symétrie. Préciser le remplissage électronique.
- vi. Quelles sont la dégénérescence et les occupations des orbitales les plus hautes occupées ? En déduire un moyen simple de stabiliser ce complexe.

#### b. Structure électronique de $\text{AuH}_4^-$ plan carré

- i. Représenter le complexe  $\text{AuH}_4^-$  plan carré en précisant les orientations des axes selon les conventions usuelles. Quel est le groupe de symétrie associé à ce complexe ? Ce groupe est-il un sous-groupe du groupe tétraédrique ? Est-il de plus haute ou de plus basse symétrie ?
- ii. Déterminer les représentations irréductibles associées aux orbitales atomiques 6s et 5d de l'or.
- iii. Déterminer la représentation réductible associée aux 4 OA 1s des hydrogènes et en déduire la décomposition en représentation irréductible. Donner la représentation schématique des orbitales de symétrie associées à ces représentations irréductibles.
- iv. Déterminer le diagramme d'OM de  $\text{AuH}_4^-$  plan carré en précisant schématiquement la forme des différentes OM (indiquer qualitativement la phase et les poids relatifs des différentes OA constitutives). Préciser leur nom caractérisé par leur symétrie. Préciser le remplissage électronique.

- v. Quelles sont la dégénérescence et l'occupation de la HO ?
- vi. Déduire des deux diagrammes d'OM associés aux deux géométries que l'on vient d'étudier, quel est l'isomère le plus stable.

c. Comparaison spectroscopique des structures tétraédrique et plan carré de  $\text{AuH}_4^-$

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés spectroscopiques infra-rouge de ces deux isomères.

Expérimentalement, trois fréquences sont trouvées actives en spectroscopie infrarouge pour la structure stable de  $\text{AuH}_4^-$  et pour son analogue deutérié  $\text{AuD}_4^-$ .

Elles sont données dans le tableau suivant ; les intensités des pics y sont indiquées en unités arbitraires (mais comparables), entre parenthèses sous les nombres d'ondes :

	Vib 1	Vib2	Vib 3
$\text{AuH}_4^-$ : nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	1726	800	781
Intensité	(2350)	(48)	(68)
$\text{AuD}_4^-$ : nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	1230	571	555
Intensité	(1272)	(23)	(38)

- i. Quel(s) type(s) de transitions sont associées à la spectroscopie infra-rouge (IR) ou à la spectroscopie Raman ? Donner deux exemples relevant de la chimie organique et caractéristiques de la spectroscopie IR.
- ii. Donner le schéma de principe d'un spectromètre IR.
- iii. Donner le schéma de principe d'un spectromètre Raman.
- iv. Combien de degrés de liberté possèdent les noyaux de  $\text{AuH}_4^-$  ? En déduire le nombre de degrés de liberté de vibrations. De façon plus générale, cette relation reliant degrés de liberté nucléaires et degrés de liberté de vibrations est-elle vraie pour toute espèce moléculaire ? Justifier.
- v. Déterminer la représentation réductible des vibrations de  $\text{AuH}_4^-$  dans les deux cas :
  - $\text{AuH}_4^-$  tétraédrique ;
  - $\text{AuH}_4^-$  plan carré.
- vi. En déduire la décomposition en représentations irréductibles des vibrations de  $\text{AuH}_4^-$  pour :
  - $\text{AuH}_4^-$  tétraédrique ;
  - $\text{AuH}_4^-$  plan carré.
- vii. Quelle est la règle de sélection en spectroscopie IR ? Même question pour la spectroscopie Raman.
- viii. En déduire les modes de vibration actifs en IR et en Raman pour les deux isomères.
- ix. En déduire à l'aide des résultats expérimentaux (IR), la géométrie du complexe observé expérimentalement.
- x. Un spectre Raman peut-il permettre simplement de distinguer ces deux géométries ?
- xi. Quel(s) type(s) de vibration(s) attend-on à grands nombres d'ondes et à petits nombres d'ondes ?

- xii. En déduire une représentation des modes de vibrations 1, 2 et 3 en utilisant des jeux de coordonnées internes bien choisis.
- xiii. Pourquoi **vib 1** est-elle plus intense que **vib2** et **vib3** pour  $\text{AuH}_4^-$  ?
- xiv. Pourquoi **vib 1** est-elle plus intense pour  $\text{AuH}_4^-$  que pour  $\text{AuD}_4^-$  ?
- xv. Le rapport des valeurs des nombres d'onde de **vib 1** de  $\text{AuH}_4^-$  et de  $\text{AuD}_4^-$  vaut 1,404. Cette valeur était attendue (à 0,01 près) : pourquoi ?

#### B.II.4 L'extraction hydrométallurgique de l'or par cyanuration

Selon leur nature, on peut traiter les minerais d'or par différents procédés. Le plus utilisé est l'extraction hydrométallurgique de l'or par cyanuration.

Pour étudier ce procédé, on s'intéresse au diagramme  $E$ -pCN de l'or : l'or est un métal qui peut former des complexes avec l'ion cyanure ; on notera pL le cologarithme de la concentration en ions cyanure  $\text{CN}^-$ .

a. Tracer le diagramme  $E$ -pL de l'élément or. On explicitera les différentes étapes de la méthode utilisée, on donnera les expressions numériques complètes des équations nécessaires à l'établissement de ce diagramme et on utilisera la *feuille de papier millimétrée à rendre avec la copie*. On considérera dans ce diagramme les espèces : Au,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Au}^{3+}$  et  $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ . On prendra  $c_{\text{tracé}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .

##### b. Exploitation du diagramme

- i. Quelle est la signification du point particulier de coordonnées :  $x = \text{pL} = 18,2$  et  $y = E = 1,46 \text{ V}$  ?
- ii. Que peut-on dire de l'or au degré d'oxydation +I ?
- iii. Quel est l'effet recherché par la cyanuration de l'or ?

Au cours du traitement d'un minerai aurifère, on soumet ce dernier à l'action d'une solution aqueuse de cyanure de sodium de concentration  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  saturée en dioxygène gazeux et maintenue à un pH supérieur à 10, par ajout de chaux par exemple. Pour les applications numériques, on supposera une pression en  $\text{O}_2$  de 1 bar et un pH de 11.

c. Pour quelle(s) raison(s) s'assure-t-on que le milieu demeure basique pendant tout le traitement ?

d. En utilisant le diagramme précédemment établi, justifier la faisabilité du procédé puis écrire l'équation de la réaction correspondante.

e. Analogie entre « *eau régale* » et « *hydrométallurgie par cyanuration* ». Dans ces deux exemples, l'oxydation de l'or est possible en solution aqueuse : quels sont les analogues de l'ion chlorure et de l'ion nitrate dans l'hydrométallurgie ?

f. La solution aqueuse de complexe or-cyanure est alors traitée par du zinc métallique : le métal or se dépose alors sur des grains de zinc.

- i. Quel nom général donne-t-on à ce type de traitement ?
- ii. Proposer une équation de réaction correspondant à ce traitement.
- iii. Proposer un traitement simple permettant ensuite de récupérer l'or.

##### g. Affinage par procédé MILLER.

L'or obtenu par cyanuration contient en général de l'argent et d'autres métaux. Pour obtenir un titre en or supérieur à 995 ‰, on fait barboter du dichlore gazeux dans cet or fondu

à 1150°C : les impuretés métalliques donnent des composés chlorés volatils ou liquides qui sont éliminés. Le trichlorure d'or est-il susceptible de se former ? On supposera une pression en dichlore de 1 bar.

h. De l'or à 999,9 ‰ peut être obtenu par affinage électrolytique selon un procédé dit à « anode soluble ». On réalise une électrolyse dans des cellules en céramique. L'électrolyte est une solution d'acide aurichlorhydrique (HAuCl<sub>4</sub>). Préciser de quoi sont constituées les électrodes utilisées et expliquer brièvement le principe de cet affinage.

## Partie C — Or colloïdal

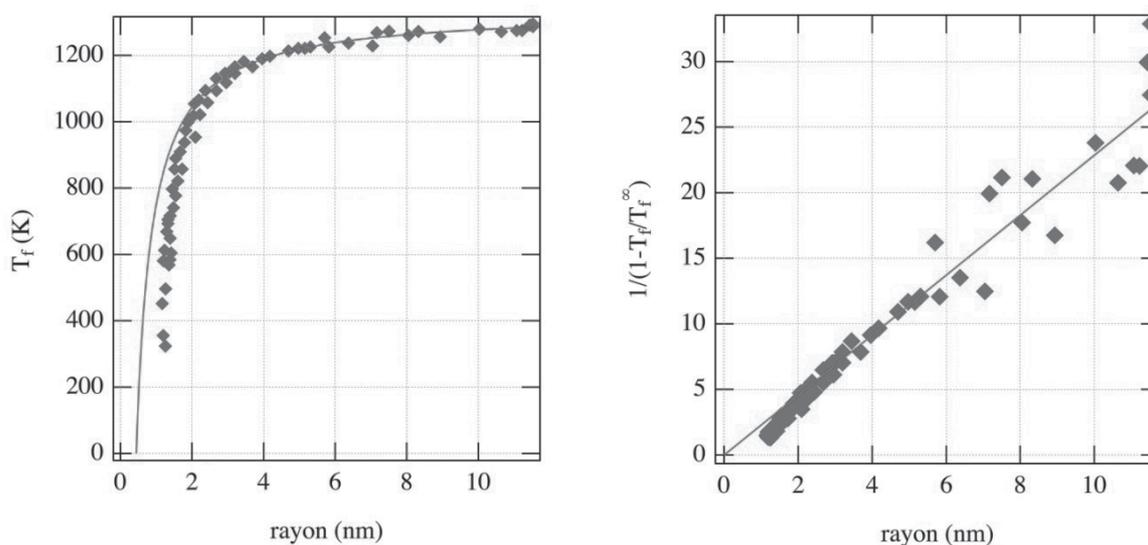
Du fait de ses propriétés électroniques, optiques et chimiques particulières, l'or à l'état colloïdal constitue un sujet de recherche contemporain très actif.

C.0 Définir le terme *colloïdal*.

L'or colloïdal est utilisé depuis l'Antiquité comme colorant du verre ou de céramiques (*cf.* par exemple le pourpre de Cassius). Une des conséquences de la petite taille de ces particules d'or est que leur couleur varie avec leur taille. Nous allons dans ce qui suit nous intéresser à deux autres propriétés qui sont fonction de ce paramètre : l'une plutôt physique, la température de fusion, et l'autre, chimique, à savoir l'activité catalytique.

### C.1. Abaissement du point de fusion

Les figures ci-dessous représentent l'évolution de la température de fusion  $T_f$  de nanoparticules d'or en fonction de leurs rayons. Les symboles représentent les points expérimentaux, les courbes continues sont une modélisation.



On s'intéresse donc à l'équilibre liquide-solide de nanoparticules d'or. Pour chacune de ces deux phases, on peut réaliser un développement au premier ordre du potentiel chimique :

$$\mu(T, p) = \mu(T^\infty, p^\infty) + \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p (T - T^\infty) + \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T (p - p^\infty)$$

où  $T^\infty$  et  $p^\infty$  désignent la température et la pression d'équilibre pour l'or massif.

C.I.1 À quelles grandeurs correspondent  $\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p$  et  $\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T$  ? Justifier.

C.I.2 Montrer que la condition d'équilibre permet d'écrire la relation suivante, où  $S_l$  et  $S_s$  sont les entropies molaires et  $V_l$  et  $V_s$  les volumes molaires :

$$-S_l(T_f - T_f^\infty) + V_l(p - p^\infty) = -S_s(T_f - T_f^\infty) + V_s(p - p^\infty)$$

Il s'agit ensuite de remplacer les variables inconnues par des grandeurs tabulées.

C.I.3 Donner, en justifiant son origine, la relation entre  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ , la température de fusion  $T^\infty$  et les entropies molaires des phases liquide  $S_l$  et solide  $S_s$ .

La différence de pression à travers la surface d'une particule sphérique de rayon  $r$  et de tension de surface  $\gamma$  est donnée par la loi de LAPLACE :

$$p - p^\infty = \frac{2\gamma}{r}$$

C.I.4 Définir le terme de *tension de surface*  $\gamma$ .

C.I.5 Citer deux phénomènes qui font intervenir cette grandeur.

C.I.6. En considérant la conservation de la matière, donner la relation qui lie les volumes molaires  $V_l$  et  $V_s$  aux rayons de la particule à l'état solide  $r_s$  et à l'état liquide  $r_l$ .

C.I.7 En utilisant les relations précédentes, montrer que l'on a :

$$1 - \frac{T_f}{T_f^\infty} = \frac{2V_s}{\Delta_{\text{fus}}H^\circ r_s} \left( \gamma_s - \gamma_l \left( \frac{V_l}{V_s} \right)^{\frac{2}{3}} \right)$$

C.I.8 Montrer que la figure de droite permet de vérifier cette relation (courbe continue).

C.I.9. Sachant que  $\gamma_l = 1,14 \text{ J m}^{-2}$ , en déduire une valeur de  $\gamma_s$ . On donnera au préalable la relation entre la masse volumique et le volume molaire. Commenter la valeur obtenue au regard des tensions de surfaces fournies dans les données du début de l'énoncé.

C.I.10 La figure montre que le modèle est insuffisant pour décrire les très petites particules pour lesquelles l'abaissement de température est plus important. Quelles sont les approximations effectuées jusqu'ici qui cessent d'être valides dans ce domaine ?

C.I.11 Pour aller au-delà, une approche possible est de pousser le développement effectué initialement au premier ordre à l'ordre supérieur. Quels sont les termes qui apparaissent ? Préciser leur nom.

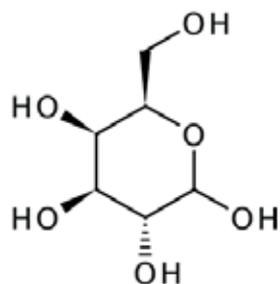
## C.II Activité catalytique

Les nanoparticules d'or sont également envisagées dans de nombreuses applications catalytiques. Les particules nanométriques permettent en effet d'accéder à de grandes *surfaces spécifiques*.

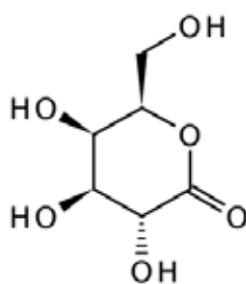
C.II.1 Définir le terme de *surface spécifique* et donner son expression pour des particules d'or sphériques de rayon  $r$  en fonction de la masse volumique de l'or. Calculer sa valeur pour un rayon de 1 nm. Commenter cette valeur.

Récemment, l'équipe de D. MURZIN s'est intéressée aux réactions d'oxydation des sucres par le dioxygène sur des catalyseurs à base de nanoparticules d'or. Ils ont en particulier étudié l'influence de la taille de ces nanoparticules sur la vitesse de réaction.

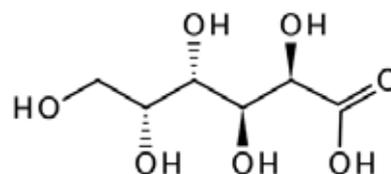
Le substrat de la réaction est le D-galactose (**G**) qui donne l'acide galactonique (**AG**). Les études ont montré la présence d'un intermédiaire, la galactonolactone (**GL**). Les formules de ces trois composés sont rappelées ci-dessous :



D-galactose (**G**)



Galactonolactone (**GL**)



acide galactonique (**AG**)

C.II.2 Sachant que la réaction globale fait intervenir la réduction du dioxygène en eau, donner les équations des réactions et le type de réactions qui permettent le passage de **G** à **GL** puis le passage de **GL** à **AG**.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

*une solution de D-galactose à  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  est introduite dans un réacteur agité à  $60^\circ\text{C}$  dans lequel un flux continu d'oxygène de  $2,5 \text{ mL min}^{-1}$  est assuré. Le pH est maintenu constant à 8 grâce à l'ajout d'une solution de NaOH à  $2,5 \text{ mol L}^{-1}$  par une burette automatique. Le potentiel du catalyseur est suivi en mesurant la différence de potentiel entre les parois du réacteur en acier et une électrode de référence Ag | AgCl | KCl,  $3 \text{ mol L}^{-1}$ . On introduit 0,2 g de catalyseur sous forme de particules de moins de  $63 \mu\text{m}$  de diamètre.*

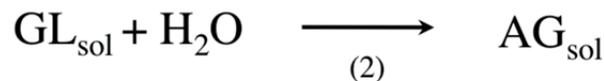
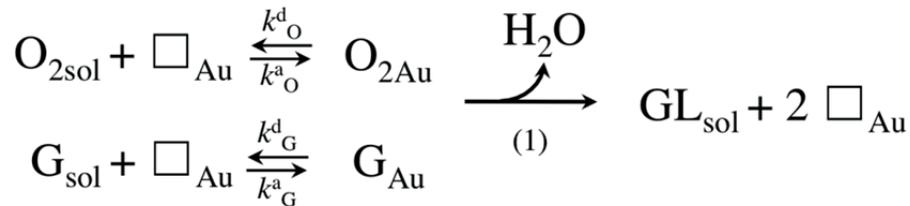
Le catalyseur est préparé de la façon suivante :

*on chauffe à  $70^\circ\text{C}$  une solution aqueuse de  $\text{HAuCl}_4$  à  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  dans laquelle on ajoute de la poudre d'alumine ( $45\text{-}63 \mu\text{m}$ ). Cette suspension est agitée pendant une heure puis lavée avec une solution d'ammoniaque ( $4 \text{ mol L}^{-1}$ ) pendant une heure et enfin séchée à  $80^\circ\text{C}$ . Les échantillons sont ensuite calcinés à l'air à différentes températures ( $300, 400, 500, 600^\circ\text{C}$ ) pour obtenir des nanoparticules de tailles différentes. On obtient des particules microniques d'alumine avec une fraction massique en or sous forme de nanoparticules de 2%.*

C.II.3 Justifier l'intérêt qu'il y a à ne pas utiliser un catalyseur à base d'or pur.

C.II.4 Quelles propriétés de l'alumine en font un support de choix ?

On considère l'enchaînement réactionnel suivant :



où  $X_{\text{Au}}$  désigne l'espèce  $X$  adsorbée sur la surface du catalyseur d'or,  $X_{\text{sol}}$  la même espèce en solution aqueuse et  $\square_{\text{Au}}$  un site inoccupé de la surface d'or. Les réactions (1) et (2) sont celles abordées à la question C.II.2.

C.II.5 Les réactions d'adsorption et désorption sont des *actes élémentaires*. Définir précisément ce terme.

C.II.6 Est-ce le cas des réactions (1) et (2) ?

Des expériences complémentaires ont permis de montrer que les vitesses par unité de volume de solution des réactions (1) et (2) s'expriment de la façon suivante :

$$v_1 = k_1 \theta_G \theta_{\text{O}_2} \Gamma_{\text{Au}}^2 S_{\text{Au}}/V$$

$$v_2 = k_2 c_{\text{GL}}$$

où  $S_{\text{Au}}$  est la surface d'or totale,  $V$  le volume de solution,  $\Gamma_{\text{Au}}$  la concentration surfacique de sites d'adsorption et  $\theta_X$  ( $\Gamma_X = \theta_X \Gamma_{\text{Au}}$ ) le taux d'occupation des sites de surfaces par la molécule  $X$ .

Dans le cadre du modèle de LANGMUIR-HINSHELWOOD utilisé ici :

- la vitesse surfacique d'adsorption est :

$$v^a_X = d\Gamma_X/dt = k^a_X c_X \theta_{\square} \Gamma_{\text{Au}}$$

où  $c_X$  est la concentration de l'espèce  $X$  en solution et  $\theta_{\square}$  la fraction de sites de surface libres ;

- la vitesse surfacique de désorption est :

$$v^d_X = - d\Gamma_X/dt = k^d_X \theta_X \Gamma_{\text{Au}}$$

C.II.7 Donner la variation temporelle des concentrations surfaciques et volumiques :  $d\Gamma_G/dt$ ,  $d\Gamma_{O_2}/dt$  et  $dc_{GL}/dt$ , en fonction des constantes de vitesse, des concentrations des espèces en solution  $c_X$ , de  $\Gamma_{Au}$  et des taux d'occupation  $\theta_X$ .

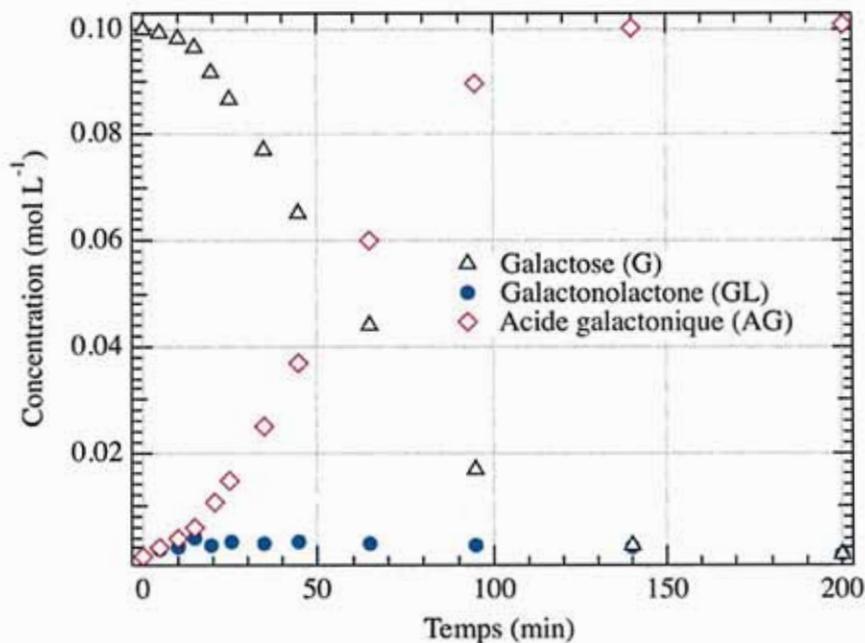
C.II.8 On définit la constante d'adsorption de l'espèce  $X$  comme le rapport  $K_X = \theta_X/(\theta_{\square} c_X)$  à l'équilibre. Quelle relation lie  $K_X$ ,  $k_X^a$  et  $k_X^d$ ?

C.II.9. a. Dans la suite on supposera que les étapes limitantes de la réaction sont les étapes (1) et (2). Comment justifier cette hypothèse ? Quel est son nom usuel ?

b. Quelle conséquence a cette hypothèse sur les relations de la question C.II.7 ?

c. Exprimer alors  $v_1$  en fonction de  $c_{O_2}$ ,  $c_G$ ,  $\theta_{\square}$ ,  $\Gamma_{Au}$  et des constantes adéquates.

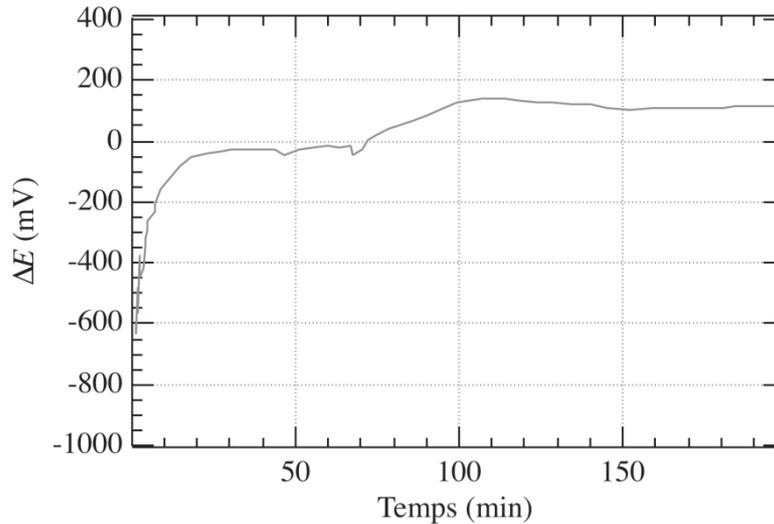
On retire périodiquement du réacteur 1 mL du mélange réactionnel pour suivre la composition en fonction du temps à l'aide d'une analyse par chromatographie liquide haute performance. On obtient les courbes suivantes :



C.II.10 a. Que peut-on dire du rendement de la réaction ?

b. Sachant que le volume de solution est de l'ordre de 100 mL, vérifier que l'apport de  $O_2$  n'est pas limitant en explicitant les hypothèses utilisées.

Le graphe suivant représente l'évolution du potentiel mesuré en fonction du temps.



c. Expliquer l'allure générale observée.

d. Comment interpréter le rebond observé vers 75 min ? On pourra utiliser le résultat de la question b précédente.

C.II.11 a. À la vue des graphes précédents, est-il légitime d'utiliser l'*approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)* pour simplifier l'étude de la cinétique de la réaction ? On rappellera préalablement en quoi consiste cette approximation et quelles en sont les conditions d'application.

b. La vitesse de réaction globale est la vitesse de formation de AG. En appliquant l'AEQS, exprimer la *vitesse globale par unité de surface d'or* en fonction de  $c_{O_2}$ ,  $c_G$ ,  $\theta_{\square}$ ,  $\Gamma_{Au}$  et des constantes adéquates.

c. La seule inconnue restante est la fraction en sites libres  $\theta_{\square}$ . Exprimer  $\theta_{\square}$  en fonction des  $\theta_x$  et en déduire  $\theta_{\square}$  en fonction de  $c_{O_2}$ ,  $c_G$  et des constantes adéquates.

d. En déduire que la vitesse surfacique de réaction s'écrit comme :

$$v = k_1 \Gamma_{Au}^2 \frac{K_G c_G K_{O_2} c_{O_2}}{(1 + K_G c_G + K_{O_2} c_{O_2})^2}$$

e. La surface du catalyseur est rarement connue exactement et on préfère utiliser une *vitesse par masse de catalyseur*. En utilisant la relation entre vitesse massique, vitesse surfacique et surface spécifique, montrer que la vitesse massique s'écrit pour des particules sphériques de rayon  $r$  :

$$v = \frac{k}{r} \frac{K_G c_G K_{O_2} c_{O_2}}{(1 + K_G c_G + K_{O_2} c_{O_2})^2} \quad (1)$$

Commenter le premier effet dû à la diminution de la taille des particules de catalyseur.

Au delà de cet effet géométrique, existe aussi un effet sur la réactivité provenant d'une modification des constantes de vitesse en fonction de la taille. En effet, par un raisonnement analogue à celui développé pour étudier la modification de la température de fusion, on peut montrer que, pour une réaction d'adsorption, l'enthalpie libre standard de réaction est modifiée et devient :

$$\Delta_{\text{ads}}G(r) = \Delta_{\text{ads}}G(\infty) + 2 \frac{\gamma V_{\text{Au}}}{r}$$

où  $\gamma$  est la tension de surface et  $V_{\text{Au}}$  le volume molaire de l'or.

C.II.12 Comment est modifiée la constante de l'équilibre d'adsorption  $K_X(r)$  en fonction de  $K_X(\infty) = K_X$ ? On introduira la longueur  $\lambda = 2 \frac{\gamma V_{\text{Au}}}{RT}$  où  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  la température (prise égale à 333 K) dont on calculera la valeur. On pourra utiliser pour les applications numériques :  $\gamma = 1,4 \text{ J m}^{-2}$ .

On suppose que la modification de la thermodynamique affecte la cinétique d'adsorption-désorption de la façon suivante :

$$k_X^a = \kappa K_X^\alpha \quad \text{et} \quad k_X^d = \kappa K_X^\beta \quad \text{avec} \quad 0 < \alpha < 1 \quad \text{et} \quad 0 < \beta < 1$$

C.II.13 Quelle est la relation entre  $\alpha$  et  $\beta$ ?

C.II.14 Exprimer  $k_X^a(r)$  en fonction de  $k_X^a(\infty)$ ,  $\alpha$ ,  $\lambda$ ,  $\kappa$  et  $r$ . Même question pour  $k_X^d(r)$  à partir de  $k_X^d(\infty)$ .

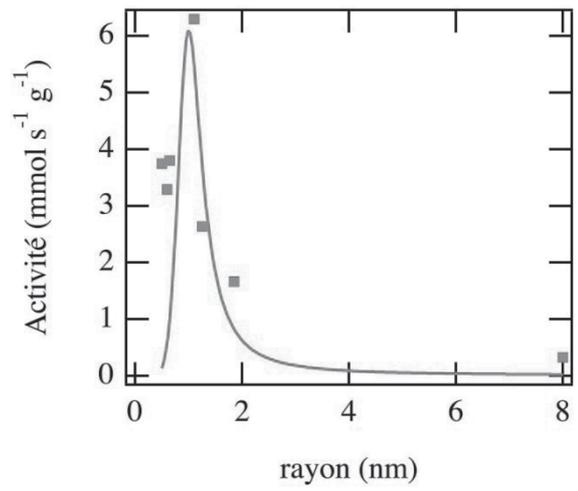
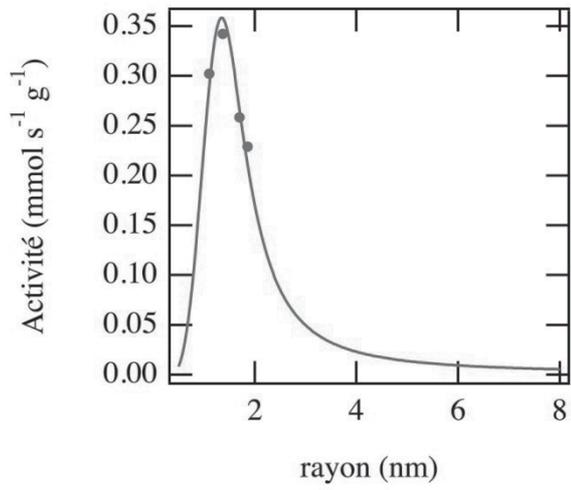
C.II.15 Montrer que l'introduction de cet effet transforme l'équation (1) en :

$$v = \frac{k}{r} \frac{K_G c_G K_{O_2} c_{O_2} e^{-2\alpha \frac{\lambda}{r}}}{\left( 1 + K_G c_G e^{\frac{\lambda}{r}} + K_{O_2} c_{O_2} e^{\frac{\lambda}{r}} \right)^2}$$

On considérera que le paramètre  $\alpha$  est identique pour toutes les réactions et on remarquera que la réaction (1) se fait avec libération de deux sites à la surface de l'or.

C.II.16 En considérant ses comportements asymptotiques, montrer que cette fonction passe par un maximum.

Les graphes ci-dessous représentent l'activité catalytique des particules d'or en fonction de leur rayon. À gauche, est reportée l'activité pour l'oxydation du galactose étudiée ici tandis qu'à droite les résultats concernent l'oxydation de l'arabinose qui procède par le même mécanisme. Pour chacun des graphes, la ligne continue représente le modèle développé ci-dessus.



C.II.17 Commenter la validité du modèle utilisé.

*Fin de l'énoncé.*