

Année scolaire
2022/2023

Classe de PCSI 3

Devoir surveillé de chimie n°2

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Donnée :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Médaille Nobel et chlorure d'or (III)

Lors de la remise des prix Nobel à Stockholm chaque année, chaque lauréat reçoit une médaille constituée d'or presque pur.



Lors de la seconde guerre mondiale, le chimiste hongrois George de Hevesy, voulant éviter le vol par les nazis des prix Nobel de Max von Laue et de James Franck, a dissous les deux médailles dans de l'eau régale, qui est un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique. La solution ainsi obtenue, conservée en sécurité, a permis plus tard de récupérer l'or pour refabriquer les deux médailles.

Ce problème s'intéresse au processus employé pour la dissolution de l'or (partie I) sous forme de chlorure d'or (III), puis à la manière de régénérer l'or à partir d'une solution contenant ce chlorure d'or (III) (partie II).

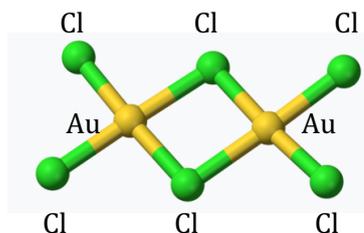
I - Obtention du chlorure aurique

L'or est l'élément de numéro atomique $Z = 79$. Son symbole est Au. Il est situé à la 6^{ème} ligne et à la 11^{ème} colonne du tableau périodique des éléments. Sa masse molaire vaut : $M = 197,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Le chlorure d'or (III), également appelé chlorure aurique, est l'une des espèces chimiques les plus communes contenant l'élément or. Il se présente sous la forme d'un solide rouge, couramment symbolisé par la formule $\text{AuCl}_{3(s)}$. Il est utilisé pour améliorer la conservation des photos argentiques depuis le XIX^{ème} siècle, ou encore comme catalyseur dans certaines réactions organiques, où il constitue une alternative non toxique aux sels de mercure.

Questions préliminaires sur le chlorure aurique

- 1) Donner (*sans justification*) le numéro atomique et la configuration électronique d'un atome de chlore. Combien le chlore a-t-il d'électrons de valence ? Repérer ces électrons dans la configuration électronique du chlore. Donner la position du chlore (numéro de ligne, numéro de colonne) dans le tableau périodique.
- 2) En faisant l'hypothèse d'une liaison ionique, reconnaître les ions monoatomiques constituant le chlorure aurique AuCl_3 .
- 3) En réalité, une étude cristallographique a montré que le chlorure aurique était formé des entités suivantes.



Quelle est la nature d'une telle entité ? Quelle est sa formule ? Quelle est la nature de la liaison chimique entre les atomes ?

L'hypothèse d'une liaison ionique faite à la question 2) semble contredite. Aurait-on pu s'y attendre compte tenu de la position des éléments dans la classification périodique ?

Oxydation de l'or par l'eau régale

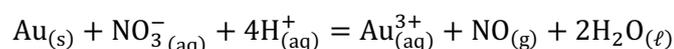
L'un des principaux moyens d'obtention du chlorure d'or (III) au laboratoire consiste à le former sous forme d'un complexe AuCl_4^- (aq) par oxydation de l'or métallique.

L'or métallique $\text{Au}_{(s)}$ n'est oxydé ni par de l'acide chlorhydrique (solution aqueuse de H^+ (aq) et Cl^- (aq)), ni par l'acide nitrique (solution aqueuse de H^+ (aq) et NO_3^- (aq)). En revanche, un mélange de ces deux acides, appelé eau régale, permet d'oxyder partiellement l'or en complexe AuCl_4^- (aq).

- 4) On souhaite dans cette question justifier que l'or métallique ne puisse être oxydé efficacement par une solution d'acide nitrique, même concentrée.

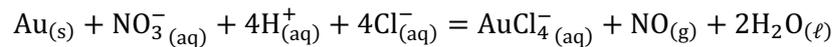
Pour cela, on tente de dissoudre 1,00 g d'or métallique dans $V_S = 100 \text{ mL}$ d'une solution de concentration $C = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide nitrique, à $T = 298 \text{ K}$. On admettra que la solution est surmontée d'une phase gazeuse de volume constant $V_G = 1,00 \text{ L}$ contenant initialement de l'air.

L'équation de la réaction (R), de constante d'équilibre $K^\circ = 1 \cdot 10^{-27}$ à 298 K, est alors :



Déterminer le taux d'avancement de cette réaction à l'équilibre dans la situation décrite. Conclure.

- 5) Lorsqu'on mélange l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique pour constituer l'eau régale, l'action oxydante de l'ion nitrate agit en synergie avec l'action complexante de l'ion chlorure. L'équation de la réaction, notée (R'), est alors :



a) Sachant que la réaction de complexation des ions chlorure (R'') : $\text{Au}^{3+}_{(aq)} + 4\text{Cl}^-_{(aq)} = \text{AuCl}_4^-_{(aq)}$ a pour constante d'équilibre $K'' = 1 \cdot 10^{+30}$, déterminer la valeur de la constante d'équilibre K' de la réaction (R').

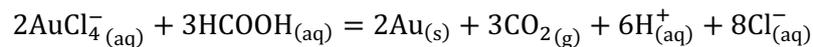
b) Montrer alors que la réaction (R') est très efficace pour oxyder l'or.

Procéder pour cela comme à la question précédente, en déterminant le taux d'avancement de la réaction (R') lorsqu'on tente de dissoudre 1,00 g d'or métallique dans $V_S = 100$ mL d'une solution d'eau régale, contenant les mêmes concentrations $C = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide nitrique et $C = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique. On admettra toujours que la solution est surmontée d'une phase gazeuse de volume constant $V_G = 1,00$ L contenant initialement de l'air. La température est fixée à $T = 298$ K.

II - Récupération de l'or à partir d'une solution de AuCl_4^-

La récupération de l'or métallique à partir d'une solution aqueuse contenant de l'or sous forme de chlorure d'or (III) $\text{AuCl}_4^-_{(aq)}$ peut s'effectuer de plusieurs manières.

L'une d'elles consiste à utiliser un réducteur tel que l'acide méthanoïque HCOOH . L'équation de la réaction modélisant cette transformation est la suivante :

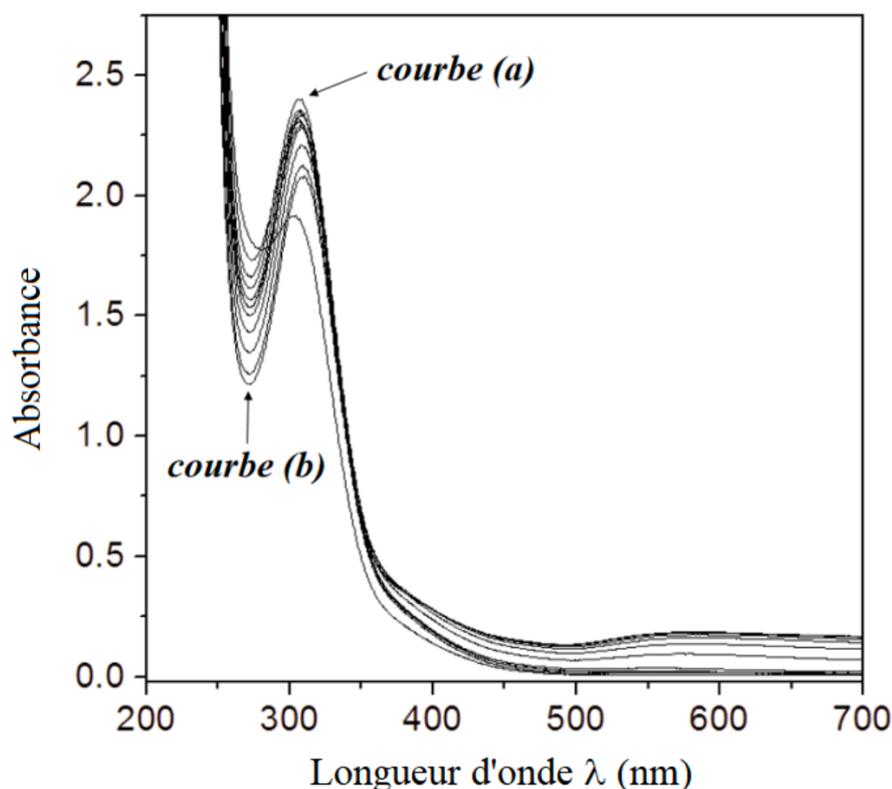


Une étude cinétique de cette transformation a été réalisée par K. Paclawski et T. Sak en 2014. Dans cette étude, les auteurs font l'hypothèse que la loi de vitesse de la réaction s'écrit sous la forme :

$$v = k[\text{AuCl}_4^-]^p[\text{HCOOH}]^q$$

- 1) Comment nomme-t-on une réaction possédant une loi de vitesse de ce type ? Comment s'appellent les paramètres k , p et q ?

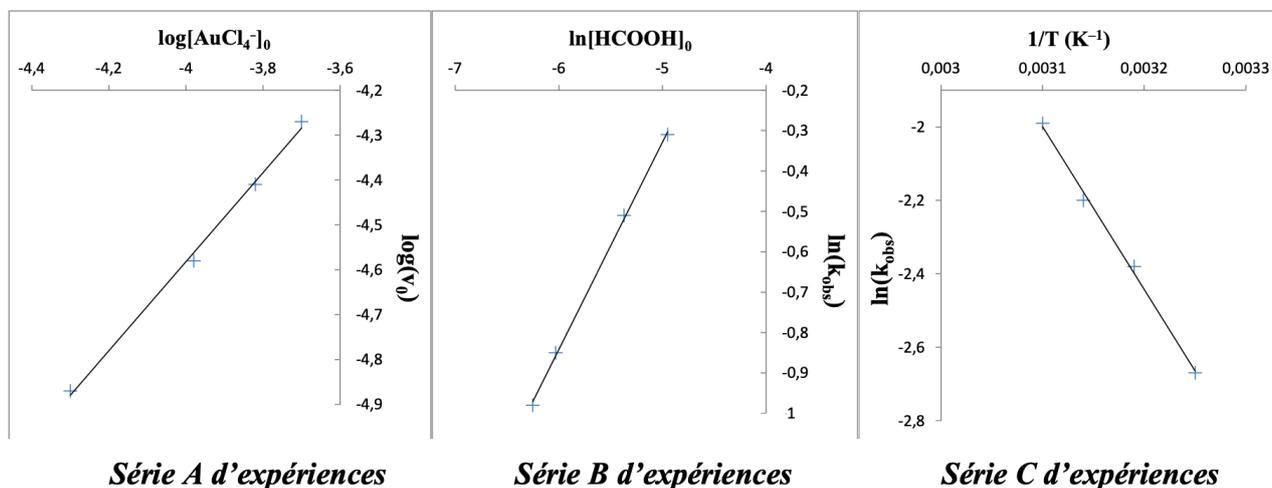
Les auteurs réalisent à différents instants t_i un spectre d'absorption d'une solution aqueuse, contenant initialement le réactif AuCl_4^- à la concentration $C_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et le réactif $\text{HCOOH}_{(aq)}$ à la concentration $C'_0 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à un pH fixé de 2,7 et à une température de $\theta = 50^\circ\text{C}$. Seules ces deux espèces sont responsables des absorbances mesurées dans l'intervalle des longueurs d'onde étudiées. Les spectres obtenus à différents instants t_i sont représentés sur la figure ci-après (les différentes courbes, notamment (a) et (b), y représentent le spectre à des instants différents). Le temps est exprimé en minutes dans toutes les expériences réalisées.



Les auteurs réalisent ensuite, à une longueur d'onde λ_0 judicieusement choisie, un suivi de l'absorbance au cours du temps, pour différentes séries d'expériences dont les conditions initiales sont présentées dans le tableau suivant, le pH étant maintenu égal à 2,7 dans toutes les expériences réalisées (« M » signifie « mol·L⁻¹ ») :

Série A d'expériences $\theta = 50\text{ °C}$ $[\text{HCOOH}]_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{ M}$	Série B d'expériences $\theta = 50\text{ °C}$ $[\text{AuCl}_4^-]_0 = 5,0 \cdot 10^{-5}\text{ M}$	Série C d'expériences $[\text{HCOOH}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ $[\text{AuCl}_4^-]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$
$[\text{AuCl}_4^-]_{01} = 5,0 \cdot 10^{-5}\text{ M}$	$[\text{HCOOH}]_{01} = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{ M}$	$\theta_1 = 35\text{ °C}$
$[\text{AuCl}_4^-]_{02} = 1,0 \cdot 10^{-4}\text{ M}$	$[\text{HCOOH}]_{02} = 1,0 \cdot 10^{-2}\text{ M}$	$\theta_2 = 40\text{ °C}$
$[\text{AuCl}_4^-]_{03} = 1,5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$	$[\text{HCOOH}]_{03} = 1,5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$	$\theta_3 = 45\text{ °C}$
$[\text{AuCl}_4^-]_{04} = 2,0 \cdot 10^{-4}\text{ M}$	$[\text{HCOOH}]_{04} = 2,0 \cdot 10^{-2}\text{ M}$	$\theta_4 = 50\text{ °C}$

Grâce aux mesures d'absorbance enregistrées au cours du temps, K. Paclawski et T. Sak parviennent à tracer différentes courbes correspondant à chaque série d'expériences :



- 2) Rappeler le schéma de principe d'un spectrophotomètre. Donner la définition de la grandeur nommée absorbance A .
- 3) Selon vous, quelle longueur d'onde λ_0 a été choisie par K. Paclawski et T. Sak pour réaliser le suivi expérimental de l'absorbance au cours du temps ? Argumenter.
Attribuer les deux courbes (a) et (b) aux spectres relevés aux instants $t = 0$ pour l'une et $t = 120$ min pour l'autre.
- 4) Estimer comment, à partir du suivi de l'absorbance au cours de temps $A = f(t)$, les auteurs peuvent déterminer une valeur approchée de la vitesse initiale de la réaction v_0 . Le coefficient d'absorption molaire ϵ de AlCl_4^- à la longueur d'onde λ_0 est supposé connu.
- 5) Dans les deux séries B et C d'expériences réalisées, une constante k_{obs} est introduite par les auteurs. Justifier son introduction et donner son expression.

En déduire pourquoi on attend des points alignés dans les graphes tracés pour les séries A et B.

Les données source nécessaires au tracé et à l'exploitation du graphe de la série A sont fournies dans le tableau ci-dessous, réalisé sur le tableur Libre_Office_Calc :

	A	B	C	D	E
1	[AuCl ₄] ⁻ 0	v ₀	x=log([AuCl ₄] ⁻ 0)	y=log(v ₀)	u(y)
2	mol/L	mol/L/min			
3					
4	5,000E-05	1,37E-05	-4,301	-4,863	0,011
5	1,000E-04	2,58E-05	-4,000	-4,588	0,011
6	1,500E-04	3,95E-05	-3,824	-4,403	0,011
7	2,000E-04	5,44E-05	-3,699	-4,264	0,011

Remarque : x et y sont des grandeurs sans unité. Il est en effet sous-entendu qu'avant d'en prendre le logarithme, chaque grandeur est divisée par son unité, ici respectivement $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

- 6) Déterminer, grâce à votre calculatrice, l'équation de la droite de régression linéaire tracée sur le graphe de la série A.
- 7) Les solutions ayant été préparées avec de la verrerie de haute précision, on supposera que l'incertitude principale à prendre en compte dans ces résultats est celle correspondant à la détermination de la vitesse initiale v_0 . On estime à 2,5% l'incertitude-type sur les déterminations de v_0 , ce qui implique une incertitude-type absolue de $u(y) = 0,011$ sur toutes les valeurs calculées de $y = \log v_0$.
Calculer le résidu normalisé pour chaque point du graphe.
Déduire de ces résultats si l'alignement des points peut être considéré comme satisfaisant.
Conclure quant à la valeur de p ou de q que l'on peut raisonnablement déduire de cette étude.
- 8) Les résultats de la série B d'expériences sont exploités de manière similaire. On trouve une droite de régression linéaire d'équation : $y = 0,51 \cdot x + 2,24$ et un alignement des points considéré comme très satisfaisant. En déduire l'ordre global de la réaction.

Le tableau de valeurs correspondant au graphe de la série C d'expériences est donné ci-dessous :

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
1	température	T	$x=1/T$	$y=\ln(k_{obs})$		tiragesMC de y... (jusqu'à la colonne ZZ)					
2	°C	K	K-1								
3											
4	35	308	0,00324675	-2,690		-2,69978503	-2,70851473	-2,69245026	-2,69000102	-2,68198805	-2,700
5	40	313	0,00319489	-2,389		-2,37945911	-2,37035499	-2,39530141	-2,37363268	-2,38265703	-2,384
6	45	318	0,00314465	-2,226		-2,23256336	-2,23299141	-2,21561699	-2,21280344	-2,20437403	-2,206
7	50	323	0,00309598	-1,998		-1,97459452	-2,02195383	-2,00479757	-1,9940996	-2,01584717	-2,021
8											
9											
10			OO	11,81		12,34	11,55	11,84	11,88	11,43	11
11			penne (unité?)	-4,459E+03		-4,624E+03	-4,379E+03	-4,467E+03	-4,479E+03	-4,337E+03	-4,40
12											
13											
14			u(OO)	0,41							
15			u(penne) (unité?)	131							
16											

On négligera l'incertitude sur la mesure des températures.

9) Quelle est l'unité u de k_{obs} ?

On fournit dans ce tableau les valeurs de $y = \ln\left(\frac{k_{obs}}{u}\right)$; y est donc une grandeur sans dimension.

10) Les points du graphe de la série C semblent bien alignés. Expliquer pourquoi cet alignement était attendu (citer et énoncer la loi utilisée).

11) Dans la cellule D10 est calculée l'ordonnée à l'origine de la droite de régression linéaire, par la formule :

$$= \text{ORDONNEE.ORIGINE}(D4:D7; \$C4:\$C7)$$

Dans la cellule D11 est calculé le coefficient directeur de la droite de régression linéaire, par la formule :

$$= \text{PENNE}(D4:D7; \$C4:\$C7)$$

Quelle est l'unité de ces deux valeurs ?

12) Afin d'estimer l'incertitude sur ces deux valeurs, on procède par la méthode Monte Carlo. Dans les cellules F4 à F7, un tirage aléatoire de valeurs de y est réalisé, sachant que la précision sur chaque valeur de y est estimée à $P = \pm 0,025$.

Indiquer quelle formule doit être tapée dans la cellule F4.

Rappel : La fonction ALEA() permet de tirer un nombre aléatoire dans l'intervalle [0; 1].

Les cellules D10 et D11 sont alors recopiées dans les cellules F10 et F11, afin d'obtenir l'ordonnée à l'origine et la penne du jeu de points obtenu par ces tirages.

13) La plage de cellules F4:F11 est alors recopiée vers la droite jusqu'à la colonne ZZ, afin de réaliser un grand nombre de tirages. On peut alors maintenant calculer l'incertitude sur l'ordonnée à l'origine et la penne. Indiquer la formule à taper dans les cellules D14 et D15.

14) Déduire des résultats de cette expérience la valeur de l'énergie d'activation de la réaction E_a , ainsi que l'incertitude $u(E_a)$ de cette détermination.