

PCSI 2022/2023

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°2 Médaille Nobel et chlorure d'or (III)

I) Obtention du chlorure aurique

Questions préliminaires sur le chlorure aurique

1) Le chlore est l'avant-dernier élément de la troisième période du tableau périodique. Sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ et son numéro atomique est : $Z = 17$.

Les électrons de valence du chlore sont ceux des orbitales atomiques de $n_{max} = 3$, c'est-à-dire les électrons $3s^2 3p^5$: le chlore a **7 électrons de valence**.

$n_{max} = 3$: le chlore fait partie de la **3^{ème} période** (ligne) de la classification périodique.

La configuration électronique se terminant en p^5 , il est situé dans la colonne n°5 du bloc p ; ce bloc étant précédé des 2 colonnes du bloc s et des 10 colonnes réservées pour le bloc d , il s'agit de la **colonne n°17** du tableau périodique.

2) Le chlore étant situé plus à droite et plus haut que l'or dans le tableau périodique, son électronégativité lui est supérieure. Si on adopte un modèle ionique pour $AuCl_3$, il s'agit donc d'un empilement **d'anions du chlore** et de **cations de l'or**.

Il manque un électron pour saturer les OA $3p$ du chlore et lui conférer la configuration électronique de l'argon. On peut donc prévoir que l'anion du chlore est **l'ion Cl^-** .

Par électroneutralité de $AuCl_3$, on en déduit que le cation de l'or est **l'ion Au^{3+}** .

Selon un modèle ionique, le chlorure aurique serait constitué d'anions Cl^- et de cations Au^{3+} .

3) L'entité schématisée est une **molécule** de formule **Au_2Cl_6** . La liaison Au-Cl est donc de nature majoritairement **covalente**.

L'or est situé à la colonne n°11 de tableau périodique et le chlore à la colonne n°17 ; ils ne sont donc pas très éloignés l'un de l'autre dans le tableau périodique, ce qui suggère que leur différence d'électronégativité n'est pas assez importante pour donner lieu à une liaison ionique.

Oxydation par l'eau régale

4) Les quantités de réactifs apportées sont :

$$\text{Or métallique} : n_0 = \frac{1,00 \text{ g}}{M} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Ions } H^+ \text{ et } NO_3^- : n_1 = n_2 = CV_S = 0,100 \text{ mol}$$

Tableau d'avancement :

	Au _(s)	NO ₃ ⁻ _(aq)	H ⁺ _(aq)	Au ³⁺ _(aq)	NO _(g)	H ₂ O _(ℓ)
apporté	n_0	n_1	n_2	0	0	solvant
état final	$n_0 - \xi_f$	$n_1 - \xi_f$	$n_2 - 4\xi_f$	ξ_f	ξ_f	solvant
état final hypothèse	$\approx n_0$	$\approx n_1$	$\approx n_2$	ξ_f	ξ_f	solvant

La réaction (R) a pour constante d'équilibre $K^\circ = 1 \cdot 10^{-27}$: comme $K^\circ \ll 1$, on s'attend donc à atteindre l'équilibre pour un avancement infime. On raisonne donc en faisant **l'hypothèse de la réaction peu avancée**, c'est-à-dire qu'on suppose que les quantités des espèces apportées restent quasiment inchangées dans l'état final (*ligne en rouge dans le tableau ci-dessus*).

Les activités dans l'état final sont alors :

$$a_{\text{Au}} = 1 ; a_{\text{NO}_3^-} = \frac{n_1}{V_S} = \frac{c}{c^\circ} = 1 ; a_{\text{H}^+} = \frac{n_2}{V_S} = \frac{c}{c^\circ} = 1 ; a_{\text{Au}^{3+}} = \frac{\xi_f}{V_S c^\circ} = \frac{\xi_f}{V_S c^\circ} ; a_{\text{NO}} = \frac{\xi_f RT}{p^\circ} ; a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

L'état final étant un état d'équilibre, on applique alors la loi de Guldberg et Waage :

$$Q_f = Q_{eq} = K^\circ$$

$$\frac{a_{\text{Au}^{3+}} \cdot a_{\text{NO}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{Au}} \cdot a_{\text{NO}_3^-} \cdot a_{\text{H}^+}^4} = K^\circ$$

$$\frac{\xi_f^2 RT}{V_S V_G c^\circ p^\circ} = K^\circ$$

On trouve donc :

$$\xi_f = \sqrt{\frac{K^\circ V_S V_G c^\circ p^\circ}{RT}} = 2,0 \cdot 10^{-15} \text{ mol}$$

Remarque : attention aux unités lors de l'application numérique ! Lorsqu'on applique la loi des gaz parfaits, on convertit V_G en m^3 pour utiliser les unités SI ; on obtient alors une pression en Pa ; on rappelle que la pression standard, en unités SI, vaut : $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$.

En revanche, pour les concentrations des solutés, il est conseillé de travailler en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, car $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On utilise donc le litre pour le volume de la solution : $V_S = 0,100 \text{ L}$.

On constate que la valeur ξ_f trouvée est bien complètement négligeable devant n_0 (il n'y a pas eu de rupture d'équilibre) et devant n_1 et n_2 : **l'hypothèse de l'équilibre peu avancé est donc bien vérifiée, le résultat précédent est valide.**

Taux d'avancement :

Le réactif limitant est Au_(s) car $\frac{n_0}{1} < \frac{n_1}{1}$ et $\frac{n_0}{1} < \frac{n_2}{4}$.

On en déduit l'avancement maximal théorique : $\xi_{max} = n_0 = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Le taux d'avancement lorsque la réaction atteint l'équilibre est donc :

$$\tau_f = \frac{\xi_f}{\xi_{max}} = 3,9 \cdot 10^{-13} = 3,9 \cdot 10^{-11} \%$$

Ce taux d'avancement est imperceptible expérimentalement ! L'acide nitrique est inefficace pour oxyder l'or !

5) a) On constate que l'équation de la réaction (R') s'obtient en faisant la somme de la réaction (R) et de la réaction (R'') de complexation de Au³⁺ par les ions chlorure :



On en déduit la relation entre constantes d'équilibre :

$$K^{o'} = K^{\circ} \times K^{o''} = 1 \cdot 10^{+3}$$

b) Les quantités de réactifs apportées sont :

$$\text{Or métallique : } n_0 = \frac{1,00 \text{ g}}{M} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Ions NO}_3^- : n_1 = CV_S = 0,100 \text{ mol}$$

$$\text{Ions Cl}^- : n_3 = CV_S = 0,100 \text{ mol}$$

$$\text{Ions H}^+ : n_2 = n_1 + n_3 = 0,200 \text{ mol}$$

Tableau d'avancement :

	Au(s)	NO ₃ ⁻ (aq)	H _(aq) ⁺	Cl ⁻	AuCl ₄ ⁻	NO(g)	H ₂ O(ℓ)
apporté	n ₀	n ₁	n ₂	n ₃	0	0	solvant
état final	n ₀ - ξ _f	n ₁ - ξ _f	n ₂ - 4ξ _f	n ₃ - 4ξ _f	ξ _f	ξ _f	solvant
état final hypothèse	0	n ₁ - n ₀	n ₂ - 4n ₀	n ₃ - 4n ₀	n ₀	n ₀	solvant

La réaction (R) a pour constante d'équilibre $K^{o'} = 1 \cdot 10^{+3}$. On a cette fois : $K^{\circ} \gg 1$, la réaction semble donc très favorable, et on va faire l'hypothèse qu'elle est quantitative.

Il faut alors déterminer la nature du réactif limitant, pour savoir si on s'attend à une réaction *totale* ou bien *quasi-totale*.

Comme dans la question 4), le réactif limitant est l'or métallique, car : $\frac{n_0}{1}$ est inférieur à $\frac{n_1}{1}$, à $\frac{n_2}{4}$ et $\frac{n_3}{4}$.

Comme il s'agit d'un corps condensé pur et que $K^{\circ} \gg 1$, on raisonne en faisant **l'hypothèse de la réaction rigoureusement totale**, c'est-à-dire qu'on suppose que la réaction va s'arrêter par rupture d'équilibre, lorsque l'or sera rigoureusement épuisé et que l'avancement vaudra $\xi_f = \xi_{max} = n_0$ (*ligne en rouge dans le tableau ci-dessus*).

Les activités dans l'état final sont alors :

$$a_{\text{Au}} = 1 ; a_{\text{NO}_3^-} = \frac{n_1 - n_0}{c^{\circ}} = 0,0949 ; a_{\text{H}^+} = \frac{n_2 - 4n_0}{c^{\circ}} = 0,1796 ; a_{\text{Cl}^-} = \frac{n_3 - 4n_0}{c^{\circ}} = 0,0796 ; a_{\text{AuCl}_4^-} = \frac{n_0}{c^{\circ}} = 0,051 ; a_{\text{NO}} = \frac{n_0 RT}{p^{\circ}} = 0,126 ; a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

Pour vérifier l'hypothèse, on calcule le quotient réactionnel dans cet état final :

$$Q_f = \frac{a_{\text{Au}^{3+}} \cdot a_{\text{NO}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{Au}} \cdot a_{\text{NO}_3^-} \cdot a_{\text{H}^+}^4} = 1,6 \cdot 10^{-3}$$

On trouve donc bien que $Q_f < K^{\circ}$: la réaction s'arrête avant d'atteindre l'équilibre chimique par disparition totale de l'or ; le résultat est valide.

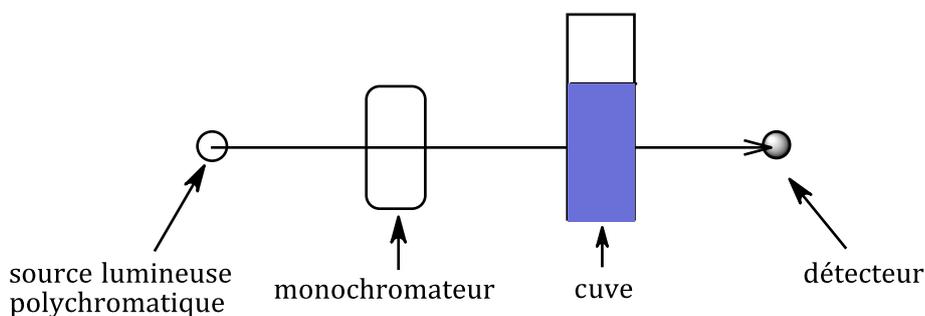
Lors du traitement par l'eau régale, le taux d'avancement est de $\tau = 100\%$.
L'or est oxydé dans son intégralité.

II) Récupération de l'or à partir d'une solution de AuCl₄⁻

1) Une réaction ayant une loi de vitesse de ce type s'appelle une **réaction avec ordre**.

k se nomme la **constante cinétique** ; p et q sont **les ordres partiels** par rapport aux réactifs AuCl₄⁻ et HCOOH respectivement.

2) Le schéma de principe d'un spectrophotomètre est le suivant :



Pour réaliser une mesure de l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée :

- on remplit tout d'abord la cuve de solvant uniquement et on mesure le flux lumineux Φ_0 arrivant sur le détecteur (on « fait le blanc ») ;
- on remplit ensuite la cuve de notre solution à analyser et on mesure le flux lumineux Φ .

L'absorbance est alors définie par la relation :

$$A = \log\left(\frac{\Phi_0}{\Phi}\right)$$

3) Lors du choix d'une longueur d'onde d'étude, on privilégie en général un **extremum local** du spectre, c'est-à-dire une longueur d'onde telle que $\frac{dA}{d\lambda} = 0$, afin de minimiser l'incertitude $u(A)$ liée à l'incertitude $u(\lambda)$. On peut donc a priori choisir le minimum local à 273 nm ou le maximum local à 310 nm (au-delà de 400 nm, l'absorbance est trop faible, la méthode n'est plus assez sensible aux variations de concentration).

La valeur $\lambda_0 = 273 \text{ nm}$ est probablement le meilleur choix, car à 310 nm, l'absorbance dépasse la valeur 2,0, ce qui est trop élevé en général, proche de la saturation de l'appareil (trop peu de lumière arrive sur le détecteur).

L'énoncé rappelle que seuls les réactifs AuCl_4^- et HCOOH absorbent la lumière. Ainsi, en notant ϵ et ϵ' leurs coefficients d'absorption molaire à λ_0 et ℓ la longueur optique de la cuve, la loi de Beer-Lambert stipule :

$$A = \epsilon\ell[\text{AuCl}_4^-] + \epsilon'\ell[\text{HCOOH}]$$

Comme les concentrations $[\text{AuCl}_4^-]$ et $[\text{HCOOH}]$ décroissent au cours du temps, on en déduit que l'absorbance décroît au cours du temps (à λ_0 , ou bien à n'importe quelle autre longueur d'onde). Ainsi, le spectre (a) qui est au-dessus de tous les autres, est le spectre de la solution à l'instant initial ; au cours du temps, on obtient les spectres successifs représentés sur la figure, qui « descendent » progressivement. À la fin du suivi, on obtient le spectre (b), qui est au-dessous de tous les autres.

Le spectre (a) est relevé à $t = 0$ et le spectre (b) est relevé à $t = 120 \text{ min}$.

4) La vitesse de la réaction est **définie** par :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{AuCl}_4^-]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{HCOOH}]}{dt}$$

Pour appliquer directement ces définitions et trouver la vitesse v_0 (vitesse initiale), il faudrait disposer de la courbe cinétique $[\text{AuCl}_4^-] = f(t)$, ou bien $[\text{HCOOH}] = f(t)$, estimer la pente de la tangente à l'origine, et la multiplier par $-\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{3}$ respectivement...

Or la réaction est suivie par spectrophotométrie ; **la grandeur mesurée est l'absorbance A** à λ_0 , que l'on relève sur les spectres à différents instants entre la courbe (a) à $t = 0$ et la courbe (b) à $t = 120 \text{ min}$. C'est donc à partir de la courbe $A = f(t)$ qu'on peut estimer des tangentes.

On les relie à la vitesse en reprenant la loi de Beer-Lambert écrite à la question précédente et en la dérivant :

$$\frac{dA}{dt} = \epsilon \ell \frac{d[\text{AuCl}_4^-]}{dt} + \epsilon' \ell \frac{d[\text{HCOOH}]}{dt}$$

$$\frac{dA}{dt} = v \cdot \ell \cdot (-2\epsilon - 3\epsilon')$$

Finalement :

$$v = -\frac{1}{\ell(2\epsilon + 3\epsilon')} \cdot \frac{dA}{dt}$$

Pour convertir les pentes des tangentes $\frac{dA}{dt}$ en vitesses, on doit donc connaître les coefficients ϵ et ϵ' .

Or l'énoncé précisait qu'on disposait bien de la valeur de ϵ , mais pas de celle de ϵ' .

En réalité, on peut remarquer qu'on a nécessairement $\epsilon' \ll \epsilon$. En effet, dans toutes les expériences réalisées, les conditions initiales sont telles que $[\text{HCOOH}]_0 \gg [\text{AuCl}_4^-]_0$. Par conséquent, la concentration $[\text{HCOOH}]$ reste très voisine de $[\text{HCOOH}]_0$ pendant chaque suivi, et très supérieure à $[\text{AuCl}_4^-]$. Or l'absorbance vérifie : $A = \epsilon \ell [\text{AuCl}_4^-] + \epsilon' \ell [\text{HCOOH}]$. Si ϵ et ϵ' étaient du même ordre de grandeur, alors on aurait $A \approx \epsilon' \ell [\text{HCOOH}]_0 \approx Cte...$ or on constate qu'à $\lambda_0 = 273 \text{ nm}$, l'absorbance varie beaucoup (passage de la courbe (a) à la courbe (b)).

Ainsi, si on néglige ϵ' devant ϵ , la relation se simplifie en :

$$v \approx -\frac{1}{2\epsilon\ell} \cdot \frac{dA}{dt}$$

Ainsi, pour estimer la valeur de la vitesse initiale v_0 :

- on place les points $(t_i; A_i)$ sur un graphe ;
- on estime graphiquement, ou par une approximation numérique, la valeur de **la pente de la tangente à l'origine** $\left. \frac{dA}{dt} \right|_{t \rightarrow 0}$;
- on multiplie par $-\frac{1}{2\epsilon\ell}$.

5) Comme on l'a dit à la question précédente, dans **toutes** les expériences réalisées (séries A, B ou C), on a choisi des concentrations initiales telles que : $[\text{HCOOH}]_0 \gg [\text{AuCl}_4^-]_0$. La concentration $[\text{HCOOH}]$ reste donc quasi-constante, très voisine de $[\text{HCOOH}]_0$ pendant chaque suivi... on peut donc simplifier la loi de vitesse en introduisant la **constante cinétique apparente** notée k_{obs} :

$$v = k[\text{AuCl}_4^-]^p [\text{HCOOH}]^q \approx (k[\text{HCOOH}]_0^q) \cdot [\text{AuCl}_4^-]^p = k_{obs} \cdot [\text{AuCl}_4^-]^p$$

... avec :

$$k_{obs} = k[\text{HCOOH}]_0^q$$

Dans les quatre expériences de la **série A**, la constante cinétique k_{obs} a la même valeur, car les auteurs ont choisi toujours la même valeur pour $[\text{HCOOH}]_0$.

Les auteurs ont mesuré la vitesse v_0 en pour différentes valeurs de $[\text{AuCl}_4^-]_0$.

La loi de vitesse est alors : $v_0 = k_{obs} \cdot [\text{AuCl}_4^-]_0^p$, avec $k_{obs} = Cte$, qui se linéarise en :

$$\log v_0 = \log k_{obs} + p \cdot \log[\text{AuCl}_4^-]_0$$

... qui est une relation affine. On attend donc des points alignés en portant $\log v_0$ en fonction de $\log[\text{AuCl}_4^-]_0$ pour cette série (graphe A).

Dans les quatre expériences de la **série B**, les auteurs ont déterminé la valeur de k_{obs} pour différentes valeurs de $[\text{HCOOH}]_0$. Or $k_{obs} = k[\text{HCOOH}]_0^q$ se linéarise en :

$$\ln k_{obs} = \ln k + q \cdot \ln[\text{HCOOH}]_0$$

... qui est une relation affine. On attend donc des points alignés en portant $\ln k_{obs}$ en fonction de $\ln[\text{HCOOH}]_0$ pour cette série (graphe B).

6) On entre les points (x_i, y_i) des colonnes C et D du tableau dans une calculatrice et on effectue

une régression linéaire. On obtient une équation de droite $y = ax + b$, avec :

$$a = 0,9908 \text{ et } b = -0,6097$$

7) Le résidu normalisé d'un point (x_i, y_i) se calcule par l'expression :

$$RN = \frac{y_i - (ax_i + b)}{u(y_i)}$$

On trouve, dans l'ordre croissant de x :

$$RN = 0,76 ; -1,35 ; -0,39 ; +0,99$$

Les quatre valeurs sont comprises entre -2 et $+2$: ceci signifie que les écarts entre les points et la droite de régression sont a priori attribuables aux incertitudes expérimentales. Les points sont donc **compatibles avec le modèle affine proposé**, même si on aimerait disposer de davantage de points pour le confirmer de manière plus fiable, et s'assurer que les résidus possèdent une distribution aléatoire.

La loi modèle de la série A étant :

$$\log v_0 = \log k_{obs} + p \cdot \log[AuCl_4^-]_0$$

... on peut considérer que la pente $a = 0,9908$ nous donne une bonne approximation de la valeur de p . Comme $a \approx 1$ à 1% près et que l'ordre 1 est un ordre très fréquemment rencontré, il est raisonnable de conclure :

$$\text{L'ordre partiel par rapport à } AuCl_4^- \text{ vaut : } p = 1.$$

8) La loi modèle de la série B étant :

$$\ln k_{obs} = \ln k + q \cdot \ln[HCOOH]_0$$

Comme cette loi est bien suivie par les résultats expérimentaux, on peut considérer que la pente $a' = 0,51$ nous donne une bonne approximation de la valeur de q . Comme $a' \approx \frac{1}{2}$ à 2% près et que l'ordre $\frac{1}{2}$ est un ordre assez fréquemment rencontré, il est raisonnable de conclure :

$$\text{L'ordre partiel par rapport à HCOOH vaut : } q = \frac{1}{2}.$$

Les deux ordres partiels étant maintenant connus, on peut conclure :

$$\text{La réaction est d'ordre global } p + q = \frac{3}{2}.$$

9) On sait maintenant que $p = 1$. La loi de vitesse dans chaque expérience est donc :

$$v = k_{obs} \cdot [AuCl_4^-]$$

v étant exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ et $[AuCl_4^-]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on déduit immédiatement :

$$\text{L'unité de } k_{obs} \text{ est : } u = \text{min}^{-1}$$

10) La constante cinétique suit la **loi d'Arrhenius** :

$$k = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

... où E_a est l'énergie d'activation et \mathcal{A} le facteur pré-exponentiel.

On sait maintenant que $q = \frac{1}{2}$, donc : $k_{obs} = k[HCOOH]_0^{\frac{1}{2}}$

La constante k_{obs} dépend donc de la température selon :

$$k_{obs} = \mathcal{A} \cdot [\text{HCOOH}]_0^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Cette expression de k_{obs} se linéarise en :

$$\ln k_{obs} = \ln\left(\mathcal{A}[\text{HCOOH}]_0^{\frac{1}{2}}\right) - \left(\frac{E_a}{R}\right) \times \frac{1}{T}$$

Or, pour toutes les expériences de la série C, les auteurs ont choisi la même valeur de $[\text{HCOOH}]_0^{\frac{1}{2}}$. Le terme $\ln\left(\mathcal{A}[\text{HCOOH}]_0^{\frac{1}{2}}\right)$ est donc constant. La relation $\ln k_{obs}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est donc bien affine. On attend donc bien des points alignés dans le graphe de la série C.

11) Comme rappelé dans l'énoncé, l'ordonnée est en fait : $y = \ln\left(\frac{k_{obs}}{\text{min}^{-1}}\right)$, c'est donc une grandeur sans unité. C'est donc le cas également pour l'ordonnée à l'origine.

L'abscisse $x = \frac{1}{T}$ a pour unité K^{-1} . La pente a pour unité l'unité de y divisée par l'unité de x : elle est donc en kelvins K.

L'ordonnée à l'origine est sans unité.
La pente est en kelvins (K).

12) Un tirage d'une valeur aléatoire dans l'intervalle $[y - 0,025; y + 0,025]$ s'obtient en tapant en F4 la formule :

$$= \$D4 + (\text{ALEA}() * 2 - 1) * 0,025$$

13) L'incertitude d'une grandeur évaluée par la méthode Monte Carlo correspond à l'écart-type non biaisé de tous les résultats des tirages réalisés. On l'obtient dans le tableur Libre_Office_Calc en tapant :

$$\begin{aligned} \text{en D14} &:= \text{ECARTYPE}(\text{F10:ZZ10}) \\ \text{en D15} &:= \text{ECARTYPE}(\text{F11:ZZ11}) \end{aligned}$$

14) Par identification avec la loi modèle $\ln k_{obs} = \ln\left(\mathcal{A}[\text{HCOOH}]_0^{\frac{1}{2}}\right) - \left(\frac{E_a}{R}\right) \times \frac{1}{T}$, on en déduit que la pente p donne la meilleure approximation possible de la valeur de $-\frac{E_a}{R}$.

On en déduit :

$$E_a = -p \times R = 3,705 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

R étant une constante supposée bien connue, on en déduit :

$$\left|\frac{u(E_a)}{E_a}\right| = \left|\frac{u(p)}{p}\right|$$

$$u(E_a) = \left|\frac{E_a}{p}\right| u(p) = R \times u(p) = 1,1 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En conclusion :

$$E_a = (37,1 \pm 1,1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$