

LE CHLORURE D'OR

Les données relatives à cette partie se trouvent en page 5.

Le chlorure d'or (III), également appelé chlorure aurique, est l'une des espèces chimiques les plus communes contenant de l'or. Il se présente sous la forme d'un solide rouge $\text{AuCl}_{3(s)}$ ou sous la forme d'un complexe AuCl_4^- en présence d'ions chlorure. Cette espèce chimique est utilisée pour améliorer la conservation des photos argentiques depuis le XIX^e siècle, ou encore comme catalyseur dans certaines réactions organiques où il constitue une alternative non toxique aux sels de mercure.

L'or est un élément chimique de symbole Au ayant pour configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$.

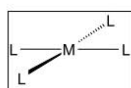
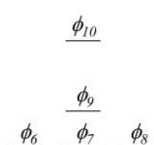
- Q1. Déterminer le numéro atomique de l'or, ainsi que sa position dans la classification périodique (période et colonne). Justifier les réponses.
- Q2. Indiquer si la configuration électronique de l'or respecte les règles de remplissage électronique et préciser quel nombre d'oxydation de l'or est particulièrement stable. Justifier les réponses. Quel est le nombre d'oxydation de l'or dans AuCl_4^- ? En déduire combien d'électrons de valence qu'apporte le métal dans un tel complexe.

Le complexe AuCl_4^- peut être envisagé dans une géométrie plan carré ou une géométrie tétraédrique.

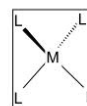
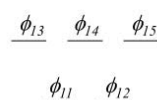
- Q3. Selon la méthode VSEPR, quelle devrait être la géométrie du complexe AuCl_4^- ?

Des mesures expérimentales montrent que le complexe AuCl_4^- est diamagnétique.

Dans un complexe de type ML_4 , lorsqu'on construit le diagramme des OM de la structure du complexe, on montre que tout se passe comme si on observait, pour le métal, une levée partielle de dégénérescence des niveaux d'énergie des OA d du métal M, avec les distributions suivantes, selon que le complexe soit envisagé dans la géométrie plan carré ou dans la géométrie tétraédrique.



ML_4 plan carré



ML_4 tétraédrique

Figure 1

- Q4. Rappeler la différence de structure et de comportement physique entre 2 espèces, l'une paramagnétique et l'autre diamagnétique. A l'aide des schémas de la **figure 1**, en déduire quelle est la géométrie adoptée par le complexe. Commenter.

À l'échelle industrielle, la synthèse du complexe AuCl_4^- est réalisée dans un réacteur, préalablement vidé d'air, dans lequel un courant de dichlore gazeux en excès à la pression $P = 10$ bar est envoyé sur des copeaux d'or, l'enceinte étant maintenue à une température constante de 250°C . La réaction, très rapide, permet la synthèse de l'espèce AuCl_3 gazeuse qui est entraînée par le courant de dichlore gazeux dans un tube incliné menant à un réservoir réfrigéré à température ambiante où se dépose le solide AuCl_3 , l'excès de dichlore gazeux étant recyclé vers le réacteur. À partir de 100 g d'or métallique, on obtient 121 g de chlorure d'or AuCl_3 solide (identifié par diffraction des rayons X). $\text{AuCl}_{3(s)}$ est ensuite transformé quantitativement en $\text{AuCl}_4^-(\text{aq})$ par dissolution en milieu aqueux chloruré concentré.

Synthèse de AuCl_3

- Q5. Donner le bilan de la réaction de synthèse de $\text{AuCl}_{3(\text{gaz})}$ à partir de $\text{Au}_{(s)}$ et de dichlore gazeux, à l'aide de coefficients stœchiométriques entiers.
- Q6. A partir, entre autres, des données, discuter du choix de la température de 250°C maintenue dans l'enceinte du réacteur lors de la synthèse du chlorure d'or gazeux.
- Q7. Justifier la pression élevée utilisée dans l'enceinte du réacteur permettant la synthèse du chlorure d'or gazeux.
- Q8. Grâce aux masses précisées dans l'énoncé, calculer le rendement obtenu lors de la synthèse.

Le dichlore avait été introduit en excès dans le réacteur, dans un ratio 2:1 par rapport à l'or solide.

- Q9. En supposant que la pression totale dans le réacteur reste égale à 10 Bar, calculer le quotient réactionnel relatif à l'état final observé du système.
- Q10. Calculer la constante d'équilibre à la température de 250°C . Commenter, en comparant à la valeur obtenue à la question précédente.

Obtention de AuCl_4^-

Pour transformer $\text{AuCl}_{3(s)}$ en AuCl_4^- on aurait pu imaginer simplement mettre en réaction le solide en présence d'une solution concentrée de chlorure de sodium NaCl , mais l'expérience montre qu'en milieu aqueux, le ligand chlorure Cl^- est en compétition avec le ligand hydroxo OH^- .

Ainsi différents complexes de formule générale $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_y]^-$, où x et y sont des entiers positifs ou nuls, tels que $x+y=4$ se forment en solution aqueuse. Dans un milieu concentré en ions chlorure, à $C\text{ mol.L}^{-1}$, supposé constant, la formation de ces hydroxo complexes dépend du pH de la solution, comme l'indique le diagramme de répartition fourni (figure 2, page suivante)

- Q11. Donner, en justifiant succinctement, la formule de chacune des espèces chimiques A à E apparaissant successivement sur le graphique de la figure 2. Quel intervalle de pH à l'équilibre est compatible avec la prédominance du complexe AuCl_4^- en solution, pour une concentration en ions chlorure de $C\text{ mol.L}^{-1}$?

La **figure 2** représente le graphique donnant l'évolution des pourcentages des différents complexes $\text{AuCl}_x(\text{HO})_y^-$ (où les indices x et y sont des entiers positifs ou nuls tels que $x + y = 4$) en fonction du pH, les lettres de A à E étant relatives à chacun des complexes :

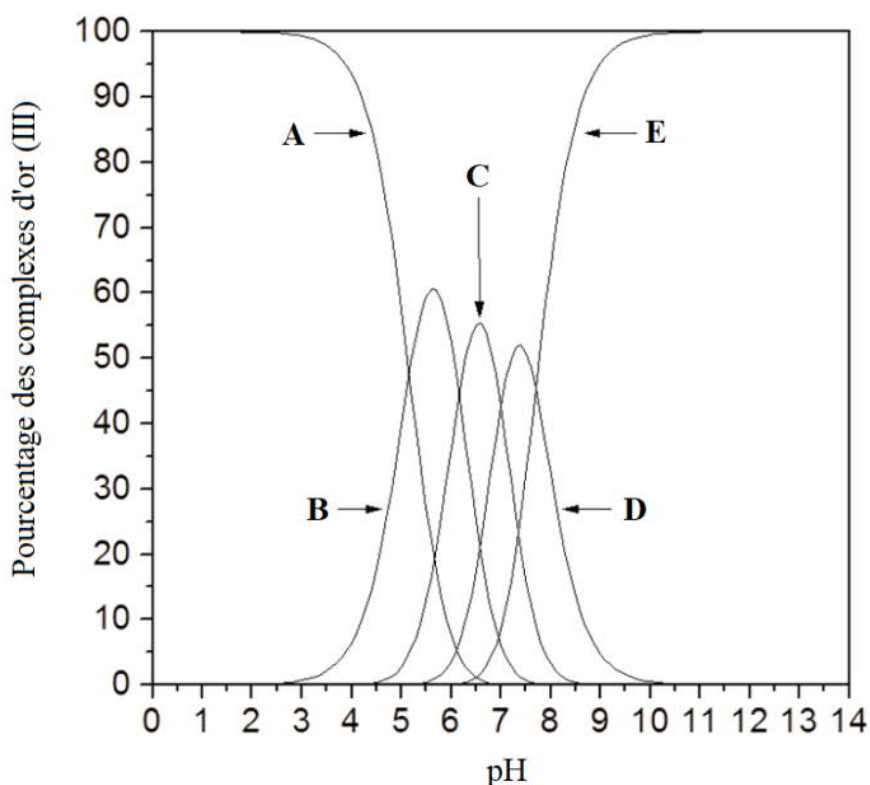


Figure 2

- Q12. En déduire un diagramme de prédominance des différents complexes, en fonction du pH, valide pour une concentration en ions chlorure de $C \text{ mol.L}^{-1}$. Les valeurs limite de prédominance seront déterminées graphiquement.
- Q13. Soit l'équilibre (1) entre l'espèce A et l'espèce B. Equilibrer l'équation bilan de cet équilibre (1), établi en solution aqueuse, en y faisant apparaître l'eau, et les ions H^+ , entre autres. Soit K_1 sa constante.
- Q14. Montrer que pour une solution aqueuse de concentration constante en ions chlorure de $C \text{ mol.L}^{-1}$, alors la limite de prédominance entre A et B vaut $\text{pH}_{\text{lim1}} = \text{p}K_1 + \log C$
- Q15. Sachant que le graphique fourni figure 2 a été tracé pour une concentration en ions chlorure de $C = 2 \text{ mol.L}^{-1}$, en déduire les valeurs de toutes les constantes successives K_{y+1} , des équilibres entre $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_y]^-$ et $[\text{AuCl}_{x-1}(\text{OH})_{y+1}]^-$.

Expérimentalement, on choisit de faire réagir $\text{AuCl}_{3(s)}$ avec une solution concentrée d'ions chlorure, pour $C = 5 \text{ mol.L}^{-1}$. On se propose ici de retracer le diagramme de répartition des différentes espèces, en fonction du pH, à l'aide d'un programme Python, dans cette nouvelle condition de concentration en chlorure, cette concentration pouvant être modifiée alors à loisir, connaissant les différentes constantes K_1 à K_4 trouvées en **Q15**.

- Q16. Ecrire les 4 réactions de formation globale de tous les hydroxo-complexes $\text{AuCl}_x(\text{OH})_y^-$ pour x variant de 3 à 0, et y variant respectivement de 1 à 4, à partir du même ion tétrachloro orate(III). Calculer les constante β_y associées à chacun de ces équilibres (ces réactions seront équilibrées par H_2O et H^+).
- Q17. On note C_0 est la concentration en ion tétrachloro orate(III) dans le milieu (pour 0 ligand OH^-). Pour y variant de 1 à 4, en déduire les expressions des concentrations notées C_y (y étant le nombre de ligands OH^-), de chaque hydroxo-complexe $\text{AuCl}_x(\text{OH})_y^-$, en fonction de β_y , C , le pH, et C_0 .
- Q18. En déduire l'expression, pour chaque complexe $\text{AuCl}_x(\text{OH})_y^-$, de son pourcentage de présence dans le milieu, noté $\%C_y$, en fonction du pourcentage en ion tétrachloro orate(III) dans le milieu, noté $\%C_0$.
- Q19. On note C_{tot} la concentration totale en or dans la solution étudiée. Exprimer C_{tot} en fonction de C_0 , C , des β_y , et du pH . En déduire l'expression de $\%C_0$, en fonction de C , des β_y , et du pH .
- Q20. Compléter le programme Python (voir annexe Q20) permettant le tracé du diagramme de répartition de tous les complexes $\text{AuCl}_x(\text{OH})_y^-$ pour x variant de 4 à 0, et y variant respectivement de 0 à 4, dans un milieu chloruré à 5 mol.L^{-1} . (l'affichage des pH limites du diagramme de répartition est proposé dans le programme fourni).
- Q21. Les données fournissent la solubilité maximale de NaCl et HCl dans l'eau . Quelle solution choisissez-vous d'opposer au trichlorure d'or solide pour le transformer totalement en ion tétrachloro orate(III) , pour travailler avec $[\text{Cl}^-] = C = 5 \text{ mol.L}^{-1}$?

Données

Masses molaires atomiques

Élément	H	C	O	Si	Cl	K	Au
M (g·mol ⁻¹)	1,0	12,0	16,0	28,1	35,5	39,1	197,0

Enthalpies standard de formation (supposées indépendantes de la température)

Espèce	Cl _{2(g)}	Au _(s)	AuCl _{3(g)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	0	0	-115
S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	223	47,4	330

Constantes d'acidité (supposées indépendantes de la température)

Couple	pK _a
HAuCl _{4(aq)} /AuCl _{4⁻(aq)}	< 0
HCOOH _(aq) /HCOO ⁻ _(aq)	3,8

Constante de formation globale de AuCl_{4⁻(aq)} à 298 K : $\beta_4 = 10^{30}$

Potentiels standard (supposés indépendants de la température)

Couple	H ₃ O ⁺ _(aq) /H _{2(g)}	NO _{3⁻(aq)} /NO _(g)	Cl _{2(g)} / Cl ⁻ _(aq)	Au ³⁺ _(aq) /Au _(s)
E° (V)	0	0,96	1,36	1,50

Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹

Solubilité dans l'eau :

NaCl(s) (M = 58,5 g·mol ⁻¹)	300 g·L ⁻¹
HCl(g) (M = 36,5 g·mol ⁻¹)	720 g·L ⁻¹

Q 20 PROGRAMME PYTHON A COMPLETER

Compléter le programme dans chaque cadre

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import scipy.optimize as spo
```

#Entrée des valeurs de B1 à B4

B1=

B2=

B3=

B4=

#Entrée de la valeur de la concentration C en chlorure (en mol/L)
C=5

#Définition des fonctions permettant le calcul des pourcentage des complexes en fonction du pH

def C0(pH):

return

.....
.....
.....

def C1(pH):

return

.....

def C2(pH):

return

.....

def C3(pH):

return

.....

def C4(pH):

return

.....

```
#Tracé des courbes pour pH variant de 0 à 14
# On appellera LpH la liste des pH , compris entre 1 et 14, contenant environ 500 valeurs, qui
# sera donc la liste des abscisses.
# Création de la liste des abscisses par l'outil linspace( abscisses, ordonnées, nbe de points) :
```

LpH=

.....

```
# Réalisation des tracés de chaque courbe de prédominance, pour chaque espèce métallique,
libre ou complexée grâce à la fonction
# plt.plot( liste abscisses, ordonnées associées, 'esthétique', label="..." ).
```

plt.plot

.....

plt.plot

.....

plt.plot

.....

plt.plot

.....

plt.plot

.....

```
#Indication des grandeurs portées sur les axes
```

```
plt.xticks([0,1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14])
```

```
plt.xlabel('pH', loc='right')
```

```
plt.ylabel('%', loc='top')
```

```
plt.legend()
```

```
V=str(C)
```

```
plt.title("Répartition des espèces de l'or pour [Cl-]="+V+" mol/L selon le
pH")
```

```
plt.grid()
```

```
plt.show()
```

```
# Affichage des pH limites de prédominance ( intervalles trouvés après affichage des graphes ).
```

```
pH1=spo.bisect(lambda pH:C0(pH)-C1(pH),5.1,5.7)
```

```
print("pH1 vaut ",round(pH1,1))
```

```
pH2=spo.bisect(lambda pH:C1(pH)-C2(pH),6.3,6.8)
```

```
print("pH2 vaut ",round(pH2,1))
```

```
pH3=spo.bisect(lambda pH:C2(pH)-C3(pH),7.2,7.5)
```

```
print("pH3 vaut ",round(pH3,1))
```

```
pH4=spo.bisect(lambda pH:C3(pH)-C4(pH),8,8.5)
```

```
print("pH4 vaut ",round(pH4,1))
```

Remarque : si vous voulez compléter ce programme dans Python, pour vérifier ce que vous proposez (**RECOMMANDE**), vous pouvez le télécharger sur le site, page DM. Ce programme donc est complété par la recherche des points d'intersection conduisant à la détermination des pH limites de prédominance, demandés en Q12. Vous pourrez vérifier votre réponse à cette question en modifiant la valeur de C dans le programme, à 2 mol/L.