

Devoir surveillé n°2

Correction

Durée : 2h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la présentera explicitement. Chaque résultat numérique doit être présenté avec un nombre de chiffre significatif adapté. L'étudiant veillera également à respecter les règles du français, incluant grammaire, orthographe et conjugaison. Tous ces éléments seront pris en compte dans la notation.

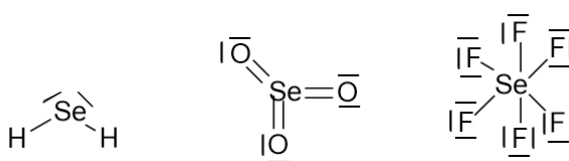
Données pour l'ensemble du DS :

- | | |
|---|--|
| — $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ | — $\mu_{\text{SeH}} = 0,25 \text{ D}$ |
| — $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ | — $l_{\text{SeH}} = 150 \text{ pm}$ |
| — $e = 1,60217663 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ | — $\chi_{\text{Se}} = 2,5; \chi_{\text{H}} = 2,2; \chi_{\text{O}} = 3,4$ |
| — $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ | — $M_{\text{Au}} = 196,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| — $1 \text{ D} = 3,3356 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ | |

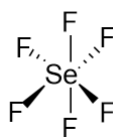
I Molécules avec du sélénium

I.1 Donner le schéma de Lewis et la géométrie (nom, représentation, type VSEPR) des composés suivants : sélénure d'hydrogène H_2Se , l'anhydride sélénique SeO_3 et l'hexafluorure de sélénium SeF_6 .

Les représentations de Lewis sont :



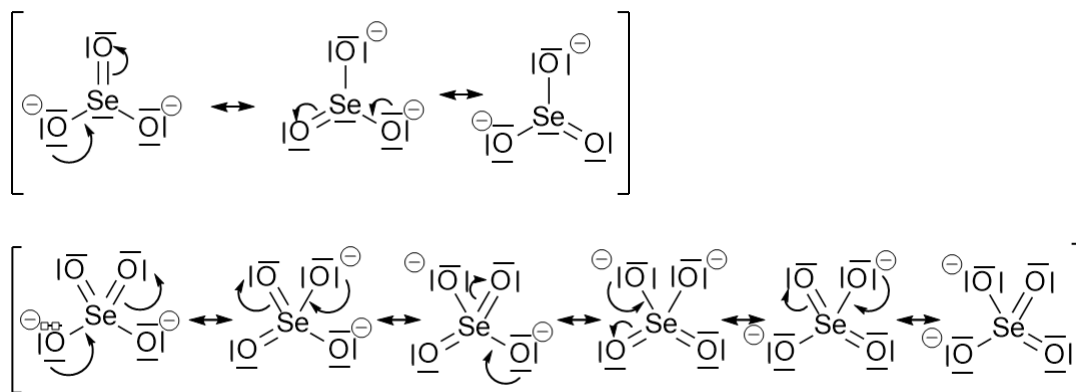
H_2Se est du type AX_2E_2 . La géométrie est coudée et la représentation ne change pas de celle de Lewis. SeO_3 est du type AX_3 . Sa géométrie est donc triangulaire et sa représentation ne varie pas de celle de Lewis déjà proposée. SeF_6 est du type AX_6 . Sa géométrie est alors bipyramidale à base carrée. Sa représentation est :



I.2 Le sélénium est susceptible de former les ions sélénite SeO_3^{2-} et les ions séléniate SeO_4^{2-} .

a) Représenter la formule de Lewis ou les formules mésomères les plus contributives de ces deux ions.

Les formes mésomères sont :



b) Que dire des longueurs des liaisons SeO dans chacun de ces deux ions et d'un ion à l'autre ?

Au vu des formes mésomères, dans un même ion, les longueurs des liaisons As-O seront les mêmes. En effet, les déplacements électroniques montrent que chaque liaison est alternativement simple et double. D'un ion à l'autre, la longueur la plus courte sera dans l'ion SeO_4^{2-} car le caractère double de chaque liaison sera plus important que dans l'autre ion.

I.3 Déterminer le caractère ionique partiel δ de la liaison SeH.

Pour la liaison Se-H, au vu des valeurs d'électronégativité, on peut écrire :

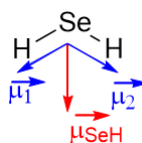
$$\overrightarrow{\mu_{\text{SeH}}} = \delta e \overrightarrow{\text{SeH}}$$

On peut donc en déduire en considérant la norme :

$$\delta = \frac{\mu_{\text{SeH}}}{l_{\text{SeH}}e} = \frac{0,25 \times 3,3356 \cdot 10^{-30}}{150 \cdot 10^{-12} \times 1,60217663 \cdot 10^{-19}} = 0,035$$

I.4 Représenter les vecteurs moments dipolaires des liaisons SeH et le vecteur moment dipolaire de la molécule SeH_2 sur un même schéma. Déterminer la valeur numérique en Debye de la molécule SeH_2 .

On considère le schéma suivant :



On a alors :

$$\overrightarrow{\mu_{\text{SeH}_2}} = \overrightarrow{\mu_1} + \overrightarrow{\mu_2}$$

Soit en projetant sur la verticale et en notant α l'angle $\widehat{HSeH}$:

$$\mu_{\text{SeH}_2} = \mu_1 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + \mu_2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 2\mu_{\text{SeH}} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

L'angle attendu est de 109° donc on peut faire l'application numérique :

$$\mu_{\text{SeH}_2} = 0,29 \text{ D}$$

I.5 En réalité le moment dipolaire vaut 0,35 D. Déterminer l'angle réel $\widehat{HSeH}$ et proposer une explication pour cet écart à la valeur théorique.

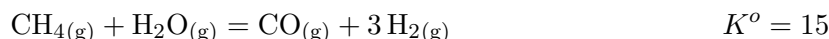
La démonstration précédente est encore valable. Il suffit d'inverser le calcul pour trouver :

$$\widehat{HSeH} = 2\arccos\left(\frac{\mu_{\text{SeH}_2}}{2\mu_{\text{SeH}}}\right) = 90^\circ$$

L'écart à la valeur théorique est lié au fait que les doublets non liants n'ont pas la même répulsion que les doublets liants, ce qui est négligé dans la théorie VSEPR.

II Réformage du méthane

On étudie le réformage humide du méthane, c'est-à-dire l'oxydation ménagée du méthane (CH_4) par de l'eau gazeuse en monoxyde de carbone (CO). On produit également du dihydrogène. La réaction se déroule sous une pression totale de 10 bar et à température constante. L'équation chimique associée à la transformation est la suivante :



La réaction se déroule sous une pression totale de 10 bar et à température constante. Cette réaction est endothermique.

II.1 Commenter la valeur de la constante thermodynamique de réaction.

La constante thermodynamique de réaction est comprise entre 10^{-4} et 10^4 donc la réaction est équilibrée.

II.2 Exprimer le quotient d'équilibre en fonction des pressions partielles à tout instant.

On a par définition :

$$Q_r = \frac{a_{\text{H}_2}^3 \times a_{\text{CO}}}{a_{\text{H}_2\text{O}} \times a_{\text{CH}_4}} \simeq \frac{P_{\text{H}_2}^3 \times P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{CH}_4} \times P^{\circ 2}}$$

II.3 Dresser le tableau d'avancement associé à la réaction.

	$\text{CH}_{4(g)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	=	$\text{CO}_{(g)}$	+	$3\text{H}_{2(g)}$	$n_{\text{tot}, \text{gaz}}$
EI	$n_{\text{CH}_4}^o$		$n_{\text{H}_2\text{O}}^o$		0		0	$n_{\text{CH}_4}^o + n_{\text{H}_2\text{O}}^o$
En cours : ξ	$n_{\text{CH}_4}^o - \xi$		$n_{\text{H}_2\text{O}}^o - \xi$		ξ		3ξ	$n_{\text{CH}_4}^o + n_{\text{H}_2\text{O}}^o + 2\xi$
EF : ξ_f	$n_{\text{CH}_4}^o - \xi_f$		$n_{\text{H}_2\text{O}}^o - \xi_f$		ξ_f		$3\xi_f$	$n_{\text{CH}_4}^o + n_{\text{H}_2\text{O}}^o + 2\xi_f$

II.4 On introduit 10 mol de méthane, 30 mol d'eau, 5 mol de monoxyde de carbone et 15 mol de dihydrogène.

a) Déterminer les pressions partielles à l'état initial.

On peut calculer les pressions partielles :

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} = \frac{10}{60} \times 10 = 1,7 \text{ bar}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} = \frac{30}{60} \times 10 = 5,0 \text{ bar}$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} = \frac{5}{60} \times 10 = 0,83 \text{ bar}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}} = \frac{15}{60} \times 10 = 2,5 \text{ bar}$$

b) Prévoir si le système est à l'équilibre thermodynamique, sinon prévoir le sens d'évolution de la réaction.

On peut alors faire l'application numérique :

$$Q_{r,i} = \frac{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{CH}_4} \times P^{o2}} = \frac{0,83 \times 2,5^3}{5,0 \times 1,7} = 1,5$$

On constate que $Q_{r,i} < K^o$ donc le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique et la réaction évolue en sens direct.

II.5 On considère un nouvel état initial pour lequel on introduit 10 mol de méthane et 10 mol d'eau uniquement.

a) Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Une autre expression du quotient réactionnel peut être trouvée en appliquant directement les définitions des pressions partielles :

$$Q_r = \frac{n_{\text{H}_2}^3 \times n_{\text{CO}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} \times n_{\text{CH}_4} \times n_{\text{tot}}^2} \times \frac{P_{\text{tot}}^2}{P^{o2}}$$

On a donc :

$$Q_r = \frac{(3\xi)^3 \times \xi}{(n_{\text{H}_2\text{O}}^o - \xi) \times (n_{\text{CH}_4}^o - \xi) \times (n_{\text{CH}_4}^o + n_{\text{H}_2\text{O}}^o + 2\xi)^2} \times \frac{P_{\text{tot}}^2}{P^{o2}}$$

On applique la loi d'action des masses :

$$K^o = Q_{r,eq} = \frac{(3\xi_f)^3 \times \xi_f}{(n_{\text{H}_2\text{O}}^o - \xi_f) \times (n_{\text{CH}_4}^o - \xi_f) \times (n_{\text{CH}_4}^o + n_{\text{H}_2\text{O}}^o + 2\xi_f)^2} \times \frac{P_{\text{tot}}^2}{P^{o2}}$$

Il suffit donc de résoudre cette équation du 2nd degré et on trouve $\xi_f = 3,6$ mol. On a donc à l'état final :

CH₄ : 6,4 mol

H₂O : 6,4 mol

CO : 3,6 mol

H₂ : 10,8 mol

b) Si on ajoute à l'état d'équilibre précédemment calculé 1 mole de monoxyde de carbone sans changer la pression et la température, que va-t-il se passer ? Justifier.

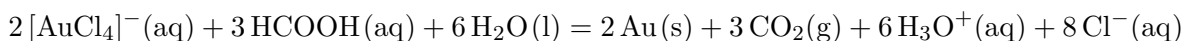
On calcule à nouveau le quotient de réaction et on trouve 17,8. C'est supérieur à la constante de réaction donc la réaction va se dérouler dans le sens précédent.

c) Doit-on chauffer ou refroidir pour favoriser la réaction ?

La réaction est endothermique donc la constante de réaction est une fonction croissante de la température. Ainsi, si on veut favoriser la réaction, il faut augmenter la constante de réaction et donc augmenter la température.

III Etude cinétique de réobtention de l'or métallique

La récupération de l'or métallique à partir d'une solution aqueuse contenant de l'or sous forme de chlorure d'or $[\text{AuCl}_4]^-$ 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 :

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

Dans une première série d'expérience, les auteurs travaillent à une température constante fixée à 50°C, une concentration initiale en HCOOH de $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et différentes concentrations en $[\text{AuCl}_4]^-$. Ils mesurent la vitesse initiale de chaque expérience. Les résultats sont dans le tableau suivant :

$[\text{AuCl}_4^-]_o \text{ (} 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{)}$	5,0	10,0	15,0	20,0
$v_o \text{ (} 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{)}$	1,34	2,63	3,90	5,37

Cette série d'expérience est répétée plusieurs fois pour différentes valeurs de concentration initiale en acide méthanoïque HCOOH. L'exploitation précédente est répétée pour obtenir différentes valeurs de k_{obs} . Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

$[\text{HCOOH}]_o \text{ (} 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{)}$	1,9	2,4	4,7	7,1
$k_{obs} \text{ (s}^{-1} \text{)}$	0,38	0,43	0,60	0,73

Enfin, une nouvelle série d'expérience est réalisée en gardant fixe les concentrations initiales ($[\text{HCOOH}]_o = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{AuCl}_4^-]_o = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) mais en modifiant la température. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

T (°C)	35,0	40,0	45,0	50,0
k (s ⁻¹)	1,78	2,38	2,86	3,53

III.1 Justifier que la loi de vitesse puisse se simplifier dans les conditions expérimentales proposées. On notera k_{obs} la constante de vitesse apparente ainsi mise en évidence. Préciser son expression.

On constate que dans les conditions proposées, l'acide méthanoïque est introduit en large excès. Ainsi sa concentration peut être approximée comme constante lors des réactions. On a donc :

$$[\text{HCOOH}]_t \simeq [\text{HCOOH}]_o$$

Et donc :

$$v \simeq \underbrace{k[\text{HCOOH}]_o^q}_{k_{obs}} [\text{AuCl}_4^-]^p$$

III.2 Montrer à l'aide des données expérimentales que l'ordre partiel associé à $[\text{AuCl}_4^-]$ vaut 1. Déterminer la valeur numérique de k_{obs} .

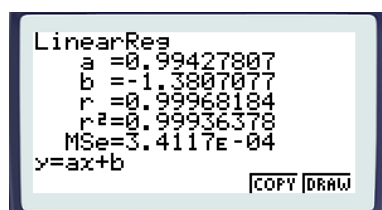
Au vu des données, on applique la méthode différentielle. On a en effet :

$$\ln v = \ln(k_{obs}) + p \ln([\text{AuCl}_4^-])$$

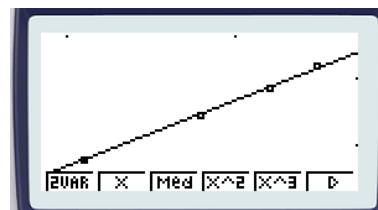
En particulier, on peut appliquer cette relation à l'état initial :

$$\ln v_o = \ln(k_{obs}) + p \ln([\text{AuCl}_4^-]_o)$$

On trace alors la courbe $\ln v_o = f(\ln([\text{AuCl}_4^-]_o))$ et on essaye une régression linéaire. On obtient :



(f) La régression



(g) Le tracé

Au vu du bon accord entre les points expérimentaux et le modèle, on peut valider la régression

linéaire. On en déduit alors :

$$p = 1$$

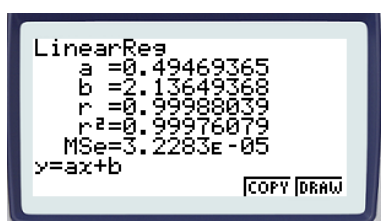
$$k_{obs} = 0,25 \text{ s}^{-1}$$

III.3 En déduire l'ordre partiel associé à l'acide méthanoïque ainsi que la valeur de la constante cinétique de la réaction à 50°C.

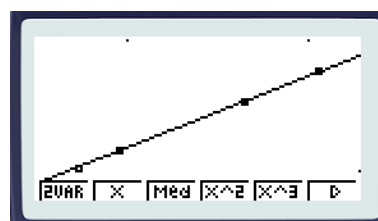
On peut linéariser l'expression de k_{obs} avec la fonction $\ln$:

$$\ln(k_{obs}) = \ln(k) + q \ln([\text{HCOOH}])$$

On trace donc la courbe $\ln(k_{obs}) = f(\ln([\text{HCOOH}]))$ et on essaye une régression linéaire. On obtient :



(h) La régression



(i) Le tracé

Au vu du bon accord entre les points expérimentaux et le modèle, on peut valider la régression linéaire. On en déduit alors :

$$q = 0,5$$

$$k = 8,4 \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Eh oui, l'ordre partiel associé à l'acide méthanoïque est un demi-entier.

III.4 En déduire une valeur du facteur préexponentiel A et de l'énergie d'activation de la réaction.

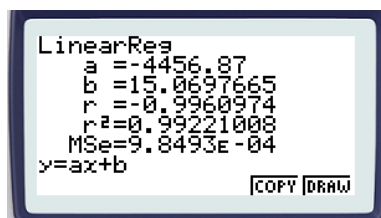
Par application de la loi d'Arrhenius, on a :

$$k = A \exp^{-\frac{E_a}{RT}}$$

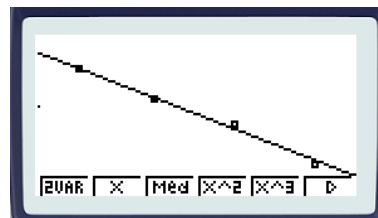
On en déduit alors :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

On trace donc la courbe $\ln(k) = f(1/T)$ et on essaye une régression linéaire. On obtient :



(j) La régression



(k) Le tracé

Au vu du bon accord entre les points expérimentaux et le modèle, on peut valider la régression linéaire. On en déduit alors :

$$A = 3,5 \cdot 10^6$$

$$E_a = -a \times R = 37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

FIN DE L'ÉNONCÉ