

Devoir surveillé n°2

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 :

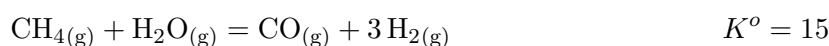
- | | |
|---|--|
| — $Z(\text{Se}) = 34$ | — $1 \text{ D} = 3,3356 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ |
| — $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ | — $\mu_{\text{SeH}} = 0,25 \text{ D}$ |
| — $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ | — $l_{\text{SeH}} = 150 \text{ pm}$ |
| — $e = 1,60217663 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ | — $\chi_{\text{Se}} = 2,5; \chi_{\text{H}} = 2,2; \chi_{\text{O}} = 3,4$ |
| — $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ | — $M_{\text{Au}} = 196,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |

I Molécules avec du sélénium

- I.1 Donner le schéma de Lewis et la géométrie (nom, représentation, type VSEPR) des composés suivants : séléniure d'hydrogène H_2Se , l'anhydride sélénique SeO_3 et l'hexafluorure de sélénium SeF_6 .
- 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.
- b) Que dire des longueurs des liaisons SeO dans chacun de ces deux ions et d'un ion à l'autre ?
- I.3 Déterminer le caractère ionique partiel δ de la liaison SeH .
- 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 .
- I.5 En réalité le moment dipolaire vaut $0,35 \text{ D}$. Déterminer l'angle réel $\widehat{\text{HSeH}}$ et proposer une explication pour cet écart à la valeur théorique.

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 :



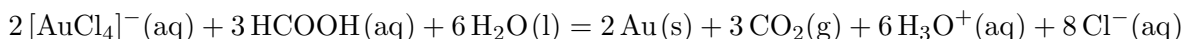
La réaction se déroule sous une pression totale de 10 bar et à température constante. Cette réaction est endothermique.

- II.1 Commenter la valeur de la constante thermodynamique de réaction.
- II.2 Exprimer le quotient d'équilibre en fonction des pressions partielles à tout instant.
- II.3 Dresser le tableau d'avancement associé à la réaction.

- II.4 On introduit 10 mol de méthane, 30 mol d'eau, 5 mol de monoxyde de carbone et 15 mol de dihydrogène.
- Déterminer les pressions partielles à l'état initial.
 - Prévoir si le système est à l'équilibre thermodynamique, sinon prévoir le sens d'évolution de la réaction.
- II.5 On considère un nouvel état initial pour lequel on introduit 10 mol de méthane et 10 mol d'eau uniquement.
- Déterminer la composition du système à l'équilibre.
 - 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.
 - Doit-on chauffer ou refroidir pour favoriser la réaction ?

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
$k_{obs} \text{ (*)}$	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 ($^\circ\text{C}$)	35,0	40,0	45,0	50,0
k (*)	1,78	2,38	2,86	3,53

* : Les unités des constantes cinétiques ne sont volontairement pas précisées mais sont construites à partir de L, s et mol.

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

FIN DE L'ÉNONCÉ