

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.

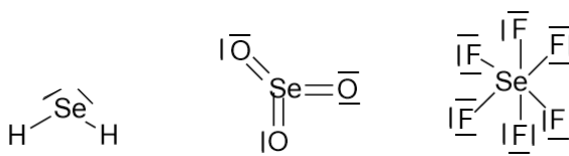
Données pour l'ensemble du DS :

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

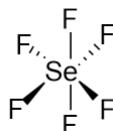
I Molécules avec du sélénium

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

Les représentations de Lewis sont :



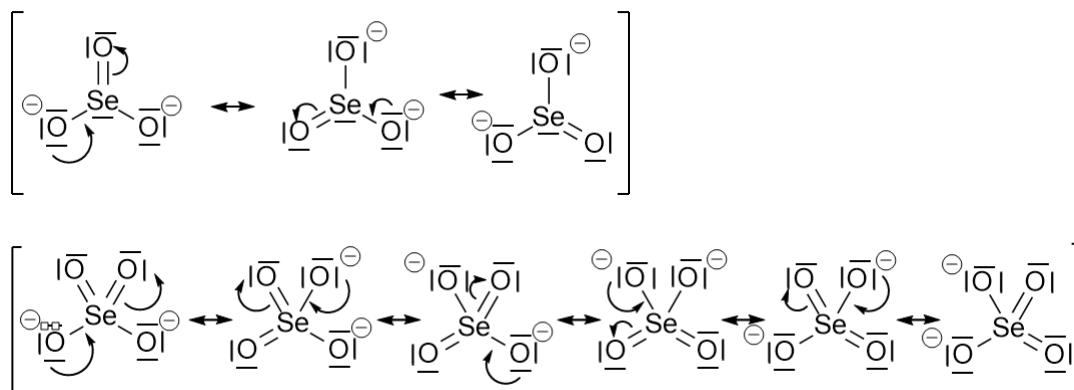
H_2Se est du type AX_2E_2 . La géométrie est coudée et la représentation ne change pas de celle de Lewis. SeO_3 est du type AX_3 . Sa géométrie est donc triangulaire et sa représentation ne varie pas de celle de Lewis déjà proposée. SeF_6 est du type AX_6 . Sa géométrie est alors bipyramidale à base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

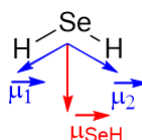
$$\overrightarrow{\mu_{\text{SeH}}} = \delta e \overrightarrow{\text{SeH}}$$

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 :

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

II Quelques propriétés de l'or

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 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).

II.1 A propos de l'or atomique

L'or a pour numéro atomique $Z = 79$.

II.1 Donner la configuration électronique de l'or dans son état fondamental sachant qu'il s'agit d'une exception à la règle de Kleschkowski.

La configuration électronique de l'or est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$.

II.2 Préciser la position de l'or dans la classification périodique.

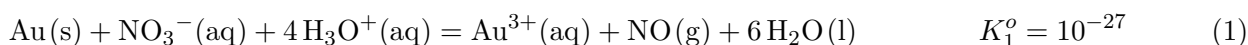
La dernière couche remplie est $n=6$ donc l'or est dans la 6e période. Il est normalement en $5d^9$ donc est dans la 9e colonne du bloc d soit la 11e de la classification périodique.

II.3 Indiquer les ions stables attendus à partir de l'or.

Au vu de la configuration électronique, on attend Au^+ .

II.2 Etude de la dissolution de l'or par l'eau régale

L'or a été choisi comme matière première pour de nombreuses monnaie en raison de sa grande stabilité. Pourtant, il est possible de le dissoudre dans de l'eau régale, c'est à dire un mélange d'acide nitrique ($\text{H}^+, \text{NO}_3^-$) et d'acide chlorhydrique (H^+, Cl^-). On donne les réactions suivantes :



On souhaite justifier dans cette partie que le seul acide nitrique n'est pas suffisant pour dissoudre l'or solide mais que l'ajout d'acide chlorhydrique permet la dissolution voulue. Pour cela, on tente de dissoudre 1,00 g d'or métallique dans 100 mL d'une solution à 298 K surmontée d'une phase gazeuse de 1,00 L contenant initialement que de l'air. On tente la dissolution dans deux solutions :

Expérience 1 : Solution d'acide nitrique à $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Expérience 2 : Mélange d'acide nitrique à $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'acide chlorhydrique à $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

II.4 Déterminer le taux d'avancement de la réaction ayant lieu dans l'acide nitrique. Conclure.

Ecrivons le quotient de la réaction 1 :

$$Q_r = \frac{P_{\text{NO}}[\text{Au}^{3+}]C^{o4}}{[\text{NO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^4 P^o}$$

Calculons les quantité de matière initiales :

$$n_{\text{Au},o} = \frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}} = 5,08 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{NO}_3^-,o} = n_{\text{H}^+,o} = [\text{NO}_3^-]V_{\text{sol}} = 100 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{air}} = \frac{PV}{RT} = 40,4 \text{ mmol}$$

On peut dresser le tableau d'avancement de la réaction :

	Au	+	NO ₃ ⁻	+	4H ₃ O ⁺	=	Au ³⁺	+	NO	+	6H ₂ O	<i>n_{tot,gaz}</i>
EI	<i>n_{Au,o}</i>		<i>n_{NO₃⁻,o}</i>		<i>n_{H₃O⁺,o}</i>		0		0			<i>n_{air}</i>
EF : <i>ξ_f</i>	<i>n_{Au,o} - ξ_f</i>		<i>n_{NO₃⁻,o} - ξ_f</i>		<i>n_{H₃O⁺,o} - 4ξ_f</i>		<i>ξ_f</i>		<i>ξ_f</i>		<i>Solvant</i>	<i>n_{air} + ξ_f</i>

On suppose le système a l'état d'équilibre. On peut alors appliquer la loi d'action des masses :

$$K^o = Qr,eq$$

On a donc :

$$\begin{aligned}
 K^o &= \frac{n_{\text{NO}}n_{\text{Au}^{3+}}C^{o4}V_{\text{sol}}^4P_{\text{tot}}}{n_{\text{NO}_3^-}n_{\text{H}_3\text{O}^+}^4P^on_{\text{tot,gaz}}} \\
 &= \frac{\xi_f^2C^{o4}V_{\text{sol}}^4P_{\text{tot}}}{(n_{\text{NO}_3^-,o} - \xi_f)(n_{\text{H}^+,o} - 4\xi_f)^4(n_{\text{air}} + \xi_f)P^o}
 \end{aligned}$$

On résout cette équation à la calculatrice pour trouver :

$$\xi_f = 2,01 \cdot 10^{-15} \text{ mol}$$

Or pour une réaction quantitative :

$$\xi_{\text{max}} = 5,01 \text{ mmol}$$

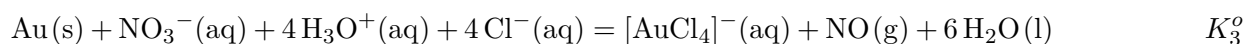
Et donc :

$$\tau = \frac{\xi_f}{\xi_{\text{max}}} = 4,01 \cdot 10^{-11}$$

A la surprise générale, le taux d'avancement est ridicule !

II.5 Déterminer le taux d'avancement de la réaction ayant lieu dans le mélange. Conclure.

Dans cette deuxième expérience, la réaction ayant lieu est :



On peut déterminer K_3^o :

$$K_3^o = K_1^o K_2^o = 10^3$$

On peut faire de nouveau les conditions initiales :

$$n_{\text{Au},o} = \frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}} = 5,0769 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{NO}_3^-,o} = n_{\text{Cl}^-,o} = [\text{NO}_3^-]V_{\text{sol}} = 100 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+,o} = ([\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-])V_{\text{sol}} = 200 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{air}} = \frac{PV}{RT} = 40,4 \text{ mmol}$$

On peut dresser le tableau d'avancement de la réaction :

	Au	+	NO ₃ ⁻	+	4 H ₃ O ⁺	+	4 Cl ⁻	=	Au ³⁺	+	NO	+	6 H ₂ O	
EI	$n_{\text{Au},o}$		$n_{\text{NO}_3^-,o}$		$n_{\text{H}^+,o}$		$n_{\text{Cl}^-,o}$		0		0			$n_{\text{tot},o}$
EF : ξ_f	$n_{\text{Au},o} - \xi_f$		$n_{\text{NO}_3^-,o} - \xi_f$		$n_{\text{H}^+,o} - 4\xi_f$		$n_{\text{Cl}^-,o} - 4\xi_f$		ξ_f		ξ_f			$n_{\text{air},o}$

Solvant

On suppose le système a l'état d'équilibre. On peut alors appliquer la loi d'action des masses :

$$K^o = Qr, eq$$

On a donc :

$$K^o = \frac{n_{\text{NO}} n_{[\text{AuCl}_4]^-} C^{o8} V_{\text{sol}}^8 P_{\text{tot}}}{n_{\text{NO}_3^-} n_{\text{H}_3\text{O}^+}^4 n_{\text{Cl}^-}^4 P^o n_{\text{tot}, \text{gaz}}}$$

$$= \frac{\xi_f^2 C^{o8} V_{\text{sol}}^8 P_{\text{tot}}}{(n_{\text{NO}_3^-,o} - \xi_f)(n_{\text{H}^+,o} - 4\xi_f)^4 (n_{\text{Cl}^-,o} - 4\xi_f)^4 (n_{\text{air}} + \xi_f) P^o}$$

On résout cette équation à la calculatrice pour trouver :

$$\xi_f = 22,7 \text{ mmol}$$

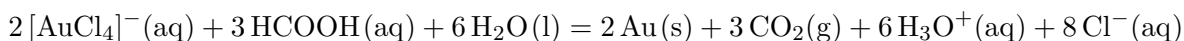
Comme $\xi_f > \xi_{\text{max}}$ la réaction est totale, il n'y a pas d'équilibre. Alors :

$$\tau = 1$$

C'est mieux quand même !

II.3 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 :

$[\text{AuCl}_4^-]_o$ ($10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	5,0	10,0	15,0	20,0
v_o ($10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	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 :

$[\text{HCOOH}]_o$ ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	1,9	2,4	4,7	7,1
k_{obs} (*)	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 (*)	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.

II.6 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 :

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

II.7 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} .

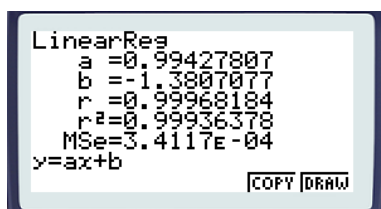
Au vu des données, on applique la méthode différentielle. On a en effet :

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

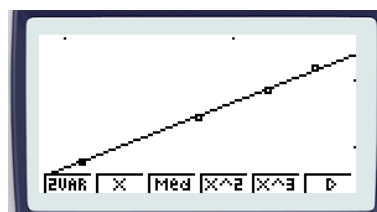
En particulier, on peut appliquer cette relation à l'état initial :

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

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 :

$$p = 1$$

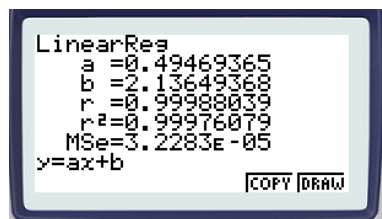
$$k_{obs} = 0,25 \text{ s}^{-1}$$

II.8 En déduire l'ordre partiel associé à l'acide méthanoïque ainsi que la valeur de la constante cinétique de la réaction à 50°C.

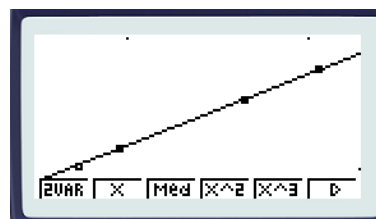
On peut linéariser l'expression de k_{obs} avec la fonction $\ln$:

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

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.

II.9 En déduire une valeur du facteur préexponentiel A et de l'énergie d'activation de la réaction.

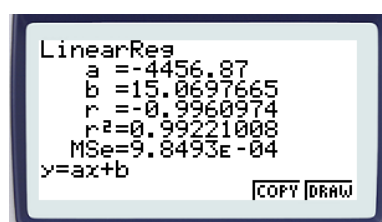
Par application de la loi d'Arrhenius, on a :

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

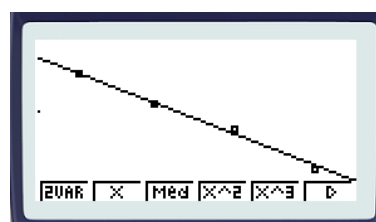
On en déduit alors :

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

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 :

$$A = 3,5 \cdot 10^6 \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

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

FIN DE L'ÉNONCÉ