

**DS n°3 – Partie chimie**  
(Durée minimale 45mn et maximale 1h15)**Données générales pour toute l'épreuve :**Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Constante de Planck :  $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ Célérité de la lumière :  $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ 

## 1 Atomistique

1. L'élément oxygène possède le numéro atomique  $Z = 8$ . Indiquer sa configuration électronique dans son état fondamental, en énonçant précisément les règles utilisées.
2. Quel est son nombre d'électrons de valence ? Dans quelle colonne du tableau périodique est-il situé ? Dans quelle période ?

L'électronégativité de O est assez élevée, ce qui lui donne un caractère oxydant relativement marqué. C'est pour cela que la plupart des éléments que l'on rencontre à l'état naturel se trouvent sous forme d'oxydes, comme le carbone C ( $Z = 6$ ) dans la molécule  $\text{CO}_2$  ou encore l'azote N ( $Z = 7$ ) avec l'ion  $\text{NO}_3^-$ .

3. Donner en la justifiant la formule de Lewis de  $\text{CO}_2$  et donner sa géométrie.
4. Dans l'ion  $\text{NO}_3^-$ , l'azote est l'atome central. Donner la formule de Lewis la plus stable de cet ion, c'est à dire celle qui contient le moins de charge formelles possibles. Donner la géométrie de cet ion.
5. L'oxygène oxyde aussi la plupart des métaux et forme des oxydes ioniques solides. Un de ceux-ci est l'oxyde de plomb  $\text{PbO}_{(s)}$ .

**Données :** $Z(\text{Pb}) = 82$  ;  $M(\text{Pb}) = 207 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ .Rayons ioniques :  $\text{Pb}^{2+} : r_+ = 120 \text{ pm}$  ;  $\text{O}^{2-} : r_- = 140 \text{ pm}$ 

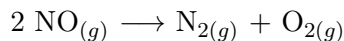
- a) Justifier l'ordre de grandeur de la masse molaire du plomb par rapport à  $Z(\text{Pb})$ .
- b) Définir les énergies de première et de deuxième ionisation du plomb. Sachant que leurs valeurs respectives sont  $715 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $1450 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , si on soumet des atomes de plomb à un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda = 120 \text{ nm}$ , peut-on observer la première ionisation ? La deuxième ?

L'oxyde de plomb  $\text{PbO}$  a une structure cristalline de type  $\text{CsCl}$  : les anions forment une structure cubique simple et les cations occupent le centre de la maille cubique, d'arête  $a$ . Dans une structure idéale, les anions et cations plus proches voisins sont en contact, c'est à dire que les sphères associées au ions de charges opposées sont tangentes entre elles.

- c) Déterminer la longueur  $a$  de l'arête de la maille cubique en supposant la structure idéale.
- d) Définir et calculer sa compacité  $C$ .
- e) En utilisant  $r_+$  et  $r_-$  donner l'expression de la masse volumique  $\rho$  de  $\text{PbO}$ . Application numérique : calculer  $\rho$ .

## 2 Décomposition du monoxyde d'azote

La décomposition à  $\theta = 1151$  °C du monoxyde d'azote a lieu suivant la réaction d'équation :



avec une constante de vitesse  $k$ . À volume  $V$  constant, on a déterminé la vitesse initiale  $v_0$  de cette réaction pour plusieurs valeurs de la pression partielle initial  $p_0$  en  $\text{NO}_{(g)}$ . Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous :

$p_0$ (bar)	0.13	0.20	0.26	0.39	0.53
$v_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$1,4 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$

- (a) Exprimer  $[\text{NO}]_0$  en fonction de  $p_0$ . En déduire les valeurs numériques de  $[\text{NO}]_0$  (en mol.L<sup>-1</sup>) correspondant aux pressions  $p_0$  du tableau.  
 (b) À l'aide d'une régression linéaire, déterminer l'ordre de la réaction (supposé entier) en se basant sur les valeurs de  $v_0$  et de  $[\text{NO}]_0$ .
- Déterminer la valeur numérique de la constante de vitesse  $k$  pour la température  $\theta = 1151$  °C.

Plusieurs mesures de  $k$  à différentes températures ont donné les résultats du tableau ci-dessous :

$\theta$ (°C)	974	1057	1260
$k$ (L.mol <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	6,3	28	522

- Écrire l'équation différentielle donnant l'évolution de la concentration  $[\text{NO}](t)$ . En déduire l'expression de  $[\text{NO}](t)$ .
- Déterminer l'expression du temps de demi-réaction  $\tau_{1/2}$  en fonction de  $[\text{NO}]_0$ , et  $k$ . Application numérique à  $\theta = 1057$  °C et pour  $p_0 = 200$  mmHg. Calculer  $\tau_{1/2}$ .
- Donner la loi d'Arrhénius et en déduire l'énergie d'activation  $E_a$  de cette réaction.