

DM n°7 - Chimie (Révisions de MPSI)

À rendre pour le mardi 5 novembre

1 Étude de l'arsenic

L'arsenic est un élément dont il est admis qu'il fut isolé par Magnus au début du XIII^e siècle. Il est présent dans plusieurs minerais, notamment : l'orpiment (As_2S_3), le réalgar (As_4S_4) et le mispickel ($FeAsS$). L'importance de l'arsenic vient de son rôle physiologique : c'est un constituant systématique de la cellule vivante où il sert de bio-catalyseur. De nombreux composés de l'arsenic sont fortement toxiques. Néanmoins, la pharmacologie utilise de nombreux produits arsenicaux.

DONNÉES :

Tableau des valeurs du rayon atomique (unités pm, soit 10^{-12} m), de l'énergie de première ionisation (E.I.) et de l'électronégativité selon Pauling, pour les éléments suivants :

Élément	H	N	P	As	Sb	Cl	F
Rayon atomique (pm)		88	128	139	159		
E.I. (eV)		14,5	11	9,8	8,6		
Electronégativité	2,2	3,0	2,2	2,2	2,1	3,2	4

1. Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer aux atomes d'azote N ($Z = 7$), de phosphore P ($Z = 15$) et d'arsenic As ($Z = 33$). A quelle famille chimique appartient-il ? Combien ces trois atomes possèdent-ils d'électrons de valence ? Donner leur schéma de Lewis.
2. Dans quelle colonne du tableau périodique les trouve-t-on. A quelles périodes appartiennent-ils ?

L'antimoine Sb se trouve dans la même colonne que N, P et As.

3. Définir l'énergie de première ionisation d'un élément. Compte tenu des données fournies dans le tableau : justifier l'évolution observée pour cette énergie de première ionisation et commenter l'évolution des rayons atomiques.
4. Comment évolue l'électronégativité des éléments le long d'une période du tableau périodique ? Le long d'une colonne ? En quoi Comparer l'électronégativité d'un élément est-elle liée à son caractère oxydant ou réducteur ?
5. L'arsenic As peut donner deux bromures AsBr_3 et AsBr_5 . On donne pour Br : $Z = 35$. Représenter en les justifiant la formule de Lewis de chacun de ces deux bromures. Calculer les charges formelles. Peut-on obtenir les mêmes bromures avec N ou P ? Justifier.
6. L'arsenic est susceptible de former des ions arsénites AsO_3^{3-} et arséniates AsO_4^{3-} . Donner, en les justifiant, une représentation de Lewis de chacun de ces ions, sachant que chacun des atomes d'oxygène n'est lié qu'à l'atome d'arsenic.
7. Dans chacun des deux ions les liaisons As – O ont la même longueur, mais elles sont de longueur différente d'un ion à l'autre. Pourquoi ?

2 Étude d'un réseau cubique faces centrées

La masse volumique du rhodium cristallisé est : $\rho = 12,4 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Son réseau cristallin est de type cubique faces centrées et sa masse molaire est $M(\text{Rh}) = 102,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Représenter une maille cubique.
2. En déduire le paramètre de maille a (longueur de l'arête de la maille cubique) ainsi que le rayon métallique R des atomes de rhodium.
3. Définir et calculer la compacité C de cette structure cristalline.
4. Calculer le rayon maximal $r_M(O)$ que doit présenter une sphère susceptible d'occuper sans déformation les sites octaédriques O du réseau. De même, quel est le rayon maximal $r_M(T)$ d'une sphère susceptible d'occuper les sites tétraédriques T .
5. Déterminer la nouvelle compacité C' qu'on obtiendrait en occupant tous les sites O et T du réseau c.f.c. du rhodium respectivement par des atomes de rayon $r_M(O)$ ou $r_M(T)$.

3 Étude d'un cristal ionique

Le bromure d'ammonium NH_4Br cristallise à basse température dans une structure de type chlorure de césium CsCl dont le paramètre de la maille cubique est $a = 398\text{pm}$. Dans cette structure, les ions chlorure Br^- forment un réseau cubique simple et les cations NH_4^+ sont placés au centre de chaque cube.

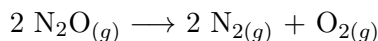
Rappelons que, dans un cristal ionique, les ions de charges opposées les plus proches se touchent mais que ce n'est jamais le cas pour les ions de même charge.

1. Donner en le justifiant le schéma de Lewis d'un ion NH_4^+ . On donne : $\text{N}(Z = 7)$ et $\text{H}(Z = 1)$.
2. L'ion NH_4^+ étant assimilé à une sphère de rayon $r = 150\text{pm}$, calculer le rayon de l'ion Br^- .
3. On mesure une masse volumique $\rho = 2,43 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, sachant que $M(\text{NH}_4\text{Br}) = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La valeur de a que l'on peut en déduire est-elle compatible avec celle donnée au début de l'énoncé? On donne $M(\text{Br}) = 79.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
4. Montrer que, de façon générale, dans ce type de structure, si r désigne le rayon ionique des cations et R celui des anions, on a :

$$\frac{r}{R} > \sqrt{3} - 1$$

4 Étude d'une cinétique en phase gazeuse

La décomposition du monoxyde de diazote en phase gazeuse est étudiée en introduisant dans un récipient de volume V constant, préalablement vidé et dont la température T est maintenue constante, une certaine quantité de monoxyde $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$ pur et en mesurant la pression totale en fonction du temps. Les résultats suivants ont été obtenus, les pressions étant mesurées en *bar*.



t (min)	0	90	300	540	900
P à $T_1 = 793\text{K}$	1,00	1,023	1,07	1,12	1,182

t (min)	0	12	25	45	90
P à $T_2 = 873\text{K}$	1,00	1,062	1,12	1,195	1,314

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits. La constante des gaz parfait sera notée R .

- La pression totale de la phase gazeuse à l'instant t est notée $P(t)$ et la pression initiale à $t = 0$ est notée P_0 . Établir la relation entre l'avancement volumique $x = \xi/V$ à l'instant t , RT , $P(t)$ et P_0 .
 - On suppose que la cinétique est du premier ordre par rapport au réactif. Quelle est l'équation différentielle vérifiée par la concentration $[\text{N}_2\text{O}_{(g)}]$? La constante de vitesse sera appelée k . En déduire l'équation différentielle vérifiée par $P(t)$
 - En déduire l'expression de $P(t)$ en fonction du temps.
- En exploitant les données du tableau ci-dessus, vérifier que la réaction à $T_1 = 793\text{ K}$ est bien du premier ordre. Calculer sa constante de vitesse $k(T_1)$ à cette température.
 - Quel est le temps de demi-réaction à $T_1 = 793\text{ K}$?
- En exploitant les données à la température $T_2 = 873\text{ K}$, calculer l'énergie d'activation E_a de cette réaction. On donne la constante des gaz parfaits : $R = 8,31\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.