

Problème I - Le bismuth

Le bismuth est un élément utilisé dans les industries pharmaceutique et cosmétique ainsi que dans la production d'alliages spéciaux. Le problème proposé aborde certaines propriétés de cet élément. Les quatre parties I.A, I.B, I.C et I.D sont indépendantes. Les données numériques nécessaires sont rassemblées à la fin du problème.

I.A - Étude structurale

I.A.1) Le bismuth a pour numéro atomique $Z = 83$, il appartient à la 6^{ième} ligne et à la 15^{ième} colonne de la classification périodique. Il donne avec le fluor deux composés de formule BiF_3 et BiF_5 .

- Préciser la configuration électronique de la couche de valence du bismuth.
- Montrer la compatibilité des formules des deux dérivés fluorés BiF_3 et BiF_5 avec les structures électroniques des atomes de bismuth et de fluor. Donner les représentations de LEWIS ainsi que les structures géométriques des deux composés fluorés ($Z(\text{F}) = 9$).

I.A.2) L'étude du diagramme (T, p) pour le bismuth montre que, pour la fusion, dp/dT est négatif.

- Citer un autre corps pur présentant cette propriété.
- En utilisant l'égalité des potentiels chimiques d'un corps pur dans deux phases (1) et (2) en équilibre, établir que, le long de la courbe $p = f(T)$, on vérifie :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

où s_i et v_i sont respectivement l'entropie massique et le volume massique du corps pur dans la phase i . Justifier qu'usuellement $s_{\text{liquide}} > s_{\text{solide}}$. En justifiant la réponse, indiquer si, lors de sa fusion à 271 °C sous un bar, le bismuth solide flotte ou non sur le bismuth liquide.

I.A.3) À l'état solide, l'oxyde de bismuth(III), présente une structure cubique telle que les ions oxyde occupent les centres des arêtes et les centres des faces du cube alors que les ions Bi^{3+} ont pour coordonnées : $(1/4; 1/4; 3/4)$; $(1/4 ; 3/4 ; 1/4)$; $(3/4 ; 1/4 ; 3/4)$; $(3/4 ; 3/4 ; 1/4)$. On admettra une tangence anion-cation.

- Dessiner cette structure : vérifier la stœchiométrie de l'oxyde et préciser la coordinence de chaque ion par rapport à l'autre.
- Déterminer la masse volumique de l'oxyde de bismuth(III).
- Calculer la compacité de cet oxyde.

I.B -Obtention du bismuth

Dans cette partie, on se placera dans les conditions des approximations d'Ellingham.

I.B. 1) Le bismuth se trouve principalement dans la nature sous forme de sulfure de bismuth(III) Bi_2S_3 . L'obtention du métal Bi commence par un grillage de ce sulfure solide par le dioxygène avec formation d'oxyde de bismuth(III) Bi_2O_3 et de dioxyde de soufre. Écrire l'équation-bilan relative au grillage d'une mole de Bi_2S_3 et déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 500 K. Conclure.

I.B.2) Dans une seconde étape, nous admettrons, pour simplifier, que Bi_2O_3 est réduit par du carbone graphite pur avec uniquement formation de dioxyde de carbone.

- Établir, en précisant les domaines de validité, les expressions $\Delta_r G^0 = f(T)$ pour les couples $\text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{Bi}$ et CO_2 / C en se limitant à l'intervalle de température 300 K - 1800 K, chaque réaction d'obtention d'oxyde considérée ne mettant en jeu qu'une mole de dioxygène.
- Tracer, sur un même graphe, les courbes $\Delta_r G^0 = f(T)$ pour ces deux couples en prenant impérativement comme échelle : en abscisse 1 cm pour 100 K et en ordonnée 4 cm pour 100 kJ.mol⁻¹.
- Déterminer la pression de corrosion du bismuth par le dioxygène à 750K.
- Déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction de réduction de l'oxyde de bismuth(III) par le carbone à 750 K et la constante d'équilibre de la réaction correspondante. Conclure.

I.C - Diagramme $E = f(\text{pH})$

On considère le diagramme $E = f(\text{pH})$ pour les degrés 0, III, IV et V du bismuth tracé pour une concentration en espèce dissoute égale à $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Les espèces présentes sont, dans le désordre : Bi (s), Bi_4O_7 (s), Bi^{3+} , Bi_2O_4 (s), Bi_2O_5 (s) et $\text{Bi}(\text{OH})_3$ (s).

I.C.1) Identifier, en justifiant, chacune des espèces repérées par les lettres A à F.

I.C.2) À l'aide du graphe, déterminer la constante de l'équilibre existant entre les espèces contenant l'élément bismuth au degré III et les ions hydroxyde.

I.C.3) Retrouver les pentes théoriques des frontières entre les espèces : A et F ; B et F ; C et F.

I.C.4) Quel est le degré d'oxydation du bismuth dans Bi_4O_7 ? Proposer une interprétation structurale plausible.

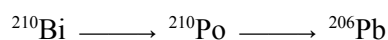
I.C.5) À $\text{pH} = 2$, on broie du bismuth et du pentaoxyde de dibismuth Bi_2O_5 ; qu'obtient-on ? Écrire l'équation-bilan de la réaction observée.

I.C.6) On donne $E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ et $E^0(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$.

Superposer les courbes correspondantes au diagramme $E = f(\text{pH})$ et discuter de la stabilité des espèces bismuthées considérées en présence d'eau.

I.D - Étude cinétique

Certains isotopes du bismuth, tel ^{210}Bi sont radioactifs, et participent à des familles radioactives; nous nous intéresserons à la famille :



Dans ces réactions naturelles, toutes deux du premier ordre, la période ou demi-vie ou temps de demi-réaction du bismuth est $T_1 = 5,02$ jours et la constante de vitesse associée est notée λ_1 ; la période ou demi-vie du polonium est

$T_2 = 138,4$ jours et la constante de vitesse associée λ_2 ; le plomb ^{206}Pb est stable.

I.D.1) Indiquer quelles transformations fondamentales ont lieu au cours des deux étapes précitées. On pourra faire un bilan des particules élémentaires en précisant leur nature et leur nombre. Chaque réaction n'implique qu'un seul type de particule élémentaire chargée.

I.D.2) On considère un échantillon contenant à l'instant $t = 0$, une quantité $N_0(\text{Bi})$ d'atomes de bismuth ^{210}Bi , une quantité $N_0(\text{Po})$ d'atomes de ^{210}Po et une quantité $N_0(\text{Pb})$ d'atomes de ^{206}Pb .

a) Exprimer, les quantités de chaque élément à l'instant t , soit $N(\text{Bi})(t)$, $N(\text{Po})(t)$ et $N(\text{Pb})(t)$ en fonction du temps t , des constantes λ_1 et λ_2 et de $N_0(\text{Bi})$, $N_0(\text{Po})$ et $N_0(\text{Pb})$.

b) Pourquoi ne peut-on avoir, à $t = 0$, $N_0(\text{Po}) = 0$ et $N_0(\text{Pb}) = 0$?

c) En déduire la date à laquelle la quantité de ^{210}Po est maximale dans l'hypothèse où : $N_0(\text{Bi}) = 50 N_0(\text{Po})$; exprimer alors le rapport $N(\text{Po}) / N_0(\text{Po})$.

d) Tracer, sur un même graphe, l'allure des courbes $N(\text{Bi})(t)$, $N(\text{Po})(t)$ et $N(\text{Pb})(t)$ avec les données de la question I.D.2-c et $N_0(\text{Pb}) = 0,5 N_0(\text{Po})$.

Données:

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$. $R.T.\ln(10) / F = 0,060 \text{ V}$.

Numéros atomiques : $Z(\text{Pb}) = 82$; $Z(\text{Bi}) = 83$; $Z(\text{Po}) = 84$.

$M(\text{Bi}) = 209,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

$R(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$; $R(\text{Bi}^{3+}) = 108 \text{ pm}$,

Les grandeurs $\Delta_f H^0$ et S^0 sont données à 298 K alors que les grandeurs $\Delta_{\text{fus}} H^0$ le sont aux températures de changement d'état correspondants.

Constituant	C (s)	CO ₂ (g)	SO ₂ (g)	Bi	Bi ₂ O ₃	Bi ₂ S ₃	O ₂ (g)
t_{fus} (°C)				271	817		
$t_{\text{éb}}$ (°C)				1560	1890		
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)		- 393,5	- 296,8	0	-574,1	-143,1	
S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	5,7	213,7	248,1	56,8	151,5	200,5	205,0
$\Delta_{\text{fus}} H^0$ (kJ.mol ⁻¹)				10,9	28,5		