

Mines MP 99 - ...preuve de chimie
Quelques propriétés des composés de l'arsenic.

A- Aspects structuraux :

- 1- N, P et As ont tous 5 électrons de valence...
- 2- 3 liaisons covalentes.
- 3- L'énergie d'ionisation de l'atome E est l'énergie nécessaire pour arracher un Électron à l'atome pris à l'État gazeux $E_{gaz} = E_{gaz}^+ + e^-$.

4-

- Le rayon de Bohr étant a_0 , les rayons atomiques r varient en fonction de la charge effective Z^* ressentie par l'électron le plus externe et du numéro atomique effectif n^* de l'orbitale associée

selon $r = a_0 \frac{n^{*2}}{Z^*}$ (théorie de Bohr prolongée aux atomes hydrogénoïdes puis aux atomes polyélectroniques). Dans une colonne, Z^* garde une même valeur (effets d'écran similaires) et la dépendance est donc définie par n^* qui augmente avec n : le rayon atomique croît quand on descend la colonne.

- L'énergie de première ionisation est l'énergie à fournir pour arracher un électron à l'atome gazeux. On peut l'identifier à l'opposé de l'énergie orbitale de Slater de l'électron qui est arraché (ou mieux, à la différence des énergies de Slater de l'atome à Z électrons et de l'ion à

$Z-1$ électrons). Les énergies orbitales varient selon $\frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$ et, à l'intérieur d'une même colonne, Z^* reste invariable, tandis que n^* croît : l'énergie d'ionisation diminue donc quand on descend la colonne.

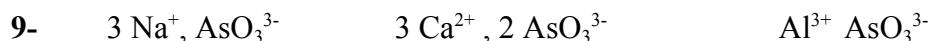
5-

Mêmes bromures avec P ; mais avec N il n'existe pas de composé pentavalent (pas d'exceptions à la règle de l'octet).

- 6- AsBr_3 : Pyramide à base triangulaire de sommet As dérivée d'un tétraèdre de centre As
 AsBr_5 : Bipyramide à base triangulaire centrée sur As.

7-

- 8- Dans AsO_3^{3-} , trois liaisons équivalentes simples ; dans AsO_4^{3-} , les quatre liaisons sont équivalentes (par mésomérie) mais plus courtes que les précédentes (liaisons partiellement doubles).



10- Polarité de la molécule NH_3 liée à la forte électronégativité de l'azote (P est nettement moins électronégatif). Existence de liaisons hydrogène entre les molécules NH_3 et H_2O .

B- Oxydo-réduction

B-1 Diagramme potentiel-pH

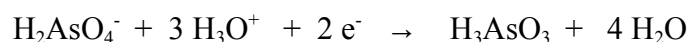
11-

12- Acide arsénieux : degré 3

Acide arsénique : degré 5

13- Les espèces sont directement identifiées à celles figurant sur l'échelle de pH ci-dessus (formes oxydées au-dessus des frontières redox et formes réduites en-dessous, forme acide à gauche et forme basique à droite de chaque frontière d'équation $\text{pH} = \text{pKa}$).

14-



15-

$$E = E(\text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{H}_3\text{AsO}_3) = E^0(\text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{H}_3\text{AsO}_3) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} [\text{H}^+]^3$$

La pente est donc -0,09 V/unité de pH. L'ordonnée à l'origine se calcule par identification avec le couple ($\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{H}_3\text{AsO}_3$) :

$$E = E^0(\text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{H}_3\text{AsO}_3) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} [\text{H}^+]^2 K_{a1}$$

$$E = E^0(\text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{H}_3\text{AsO}_3) - 0,03 \text{p}K_{a1} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} [\text{H}^+]^2$$

$$E = E^0(\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{H}_3\text{AsO}_3) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} [\text{H}^+]^2$$

On en déduit

$$E^0(\text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{H}_3\text{AsO}_3) = E^0(\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{H}_3\text{AsO}_3) + 0,03 \text{p}K_{a1} = 0,56 + 0,06 = 0,62 \text{V}$$

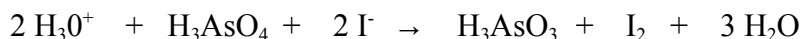
B-2 Déplacement d'une réaction redox

16- Si pH diminue, $[\text{H}^+]$ augmente et l'équilibre est déplacé dans le sens $\rightarrow$ (la réduction de Ox1 par Red2 est davantage favorisée).

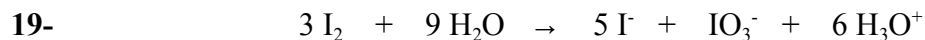
17- à pH = 8, le diagramme potentiel-pH auquel on superpose le diagramme du couple I_2/I^- indique que le diiode est réduit à l'état d'ion iodure par l'acide arsénieux H_3AsO_3 qui s'oxyde en hydrogéoarséniate HAsO_4^{2-} selon :



18- À pH = 0, le diagramme potentiel-pH indique que l'arsenic au degré d'oxydation 5 ne peut plus coexister avec les ions iodure. La réaction qui se déroule s'écrit :



On peut aussi raisonner en considérant que la réaction A est déplacée dans le sens $\leftarrow$ par le milieu acide ; en outre, ce n'est pas HAsO_4^{2-} qui est consommé, mais plutôt H_3AsO_4 qui constitue en réalité la forme de l'arsenic au degré d'oxydation 5 à pH = 0.



20- Par un mélange tampon ou plus simplement un excès de l'ampholyte hydrogénocarbonate qui

maintient le pH à la valeur
$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} \approx 8$$
.

B-3 Dosage d'un insecticide

21- La réaction du dosage est celle de la question 17 (réaction A qui nécessite la même quantité de diiode et d'acide arsénieux). La quantité de matière de H_3AsO_3 est donc :

$$n(\text{H}_3\text{AsO}_3) = n(\text{I}_2) = 0,025 \times 0,020 = 0,50 \text{ mmol}$$

$$n(\text{As}_2\text{O}_3) = \frac{1}{2} n(\text{H}_3\text{AsO}_3) = 0,25 \text{ mmol}$$

soit encore

ce qui correspond à un pourcentage massique en As_2O_3 (de masse molaire $M = 198 \text{ g.mol}^{-1}$)

$$\text{Pourcentage} = 100 \times 0,25 \times 10^{-3} \times \frac{198}{8,25} = 0,6\%$$

C- Cinétique de l'oxydation de As(III) par H_2O_2

22- Il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au peroxyde d'hydrogène. Les vitesses initiales sont les opposés des pentes des tangentes à l'origine à chacune des courbes représentatives de la concentration en As(III).

$$v_A^0 = \frac{0,2}{30} = 6,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v_B^0 = \frac{0,1}{30} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Si l'ordre partiel par rapport à As(III) est β , on a :
$$\frac{v_A^0}{v_B^0} = \left(\frac{C_A^0}{C_B^0} \right)^\beta$$
. On en déduit $\beta = 1$.

23- En notant C la concentration instantanée en As(III) ou en peroxyde d'hydrogène et k la constante de vitesse, la loi cinétique s'écrit :

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC^{1+\alpha}$$

qui s'intègre en $C^{-\alpha} - C_i^{-\alpha} = \alpha kt$ d'où l'on déduit

$$\ln(t_{1/2}) = -\alpha \ln(C_i) + \ln\left(\frac{2^\alpha - 1}{\alpha k}\right) \quad \text{soit encore} \quad A = \frac{2^\alpha - 1}{\alpha k}$$

24- La constante de vitesse k dépend de la température (fréquence des collisions efficaces). Elle ne dépend a priori pas de la pression et ceci d'autant plus qu'on a affaire à une réaction en phase condensée.