LE BISMUTH (EXTRAITS CENTRALE MP 99)

A. Étude structurale

1.a. Question assez délicate, car certains comptent comme électrons de valence tous les e^- après le gaz rare qui précède le bismuth.

On aurait donc : $[Xe]\,4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^3$

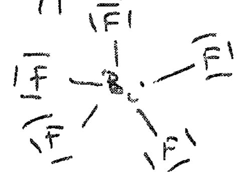
Mais en général, on ne compte pas dans la couche de valence les couches d et f complètes, et il reste : $\boxed{6s^2\,6p^3}$

(même famille que N, P...)

1.b. Le schéma de Lewis de BiF_3 est

molécule de type AX_3E_1 de forme pyramidale à base triangulaire.

Pour BiF_5, on a extension de l'octet, ou hypervalence, avec :



molécule de type AX_5E_0. Sa forme est une bipyramide trigonale

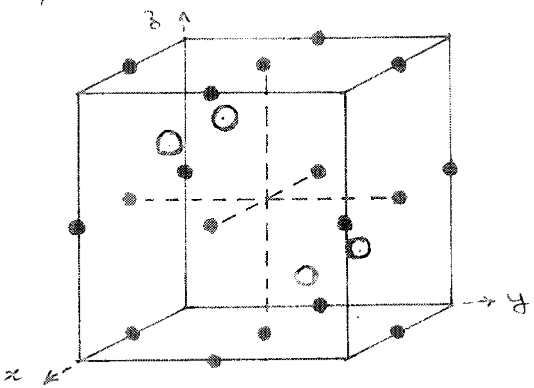
Dans BiF_3 la règle de l'octet est vérifiée pour tous les atomes. Dans aucun cas, il n'y a de charges formelles.

3.a. On a la maille ci-contre avec :

● : O^{2-}

○ : Bi^{3+}

(les valeurs de l'énoncé semblent douteuses ?)



Il serait plus logique d'avoir $(3/4\ \ 1/4\ \ 1/4)$ et $(3/4\ \ 3/4\ \ 3/4)$??

Le contenu de la maille est :

4 ions Bi^{3+}

$$6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4} = 6 \text{ ions } O^{2-}$$

ce qui correspond bien à la formule Bi_2O_3

La coordinence est :

$$Bi^{3+}/O^{2-} = [6] \quad \left(\text{à la distance } \frac{a\sqrt{3}}{4}\right)$$

$$O^{2-}/Bi^{3+} = [4]$$

(là aussi, le rapport $\frac{6}{4} = \frac{3}{2}$ est en accord avec la stoechiométrie.)

b. La masse volumique est donc :

$$\rho = \frac{4M(Bi) + 6M(O)}{\mathcal{N}_A \cdot a^3}$$

et on calcule a avec la tangence anion-cation

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = R(O^{2-}) + R(Bi^{3+}) = 248 \text{ pm}$$

d'où $a = 573$ pm

et $\boxed{\rho = 8240 \text{ kg.m}^{-3}}$

c. La compacité se calcule avec le volume total des ions :

$$C = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(4R(Bi^{3+})^3 + 6R(O^{2-})^3\right)}{a^3}$$

soit $\boxed{C = 0{,}48}$

C'est une valeur assez faible, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de la maille, dont les noeuds ne sont pas occupés.

D. Étude cinétique

1. (Question un peu mystérieuse : qu'est-ce qu'une transformation "fondamentale" ?)

En tenant compte des nucléons, on a :

$$\boxed{{}^{210}_{83}Bi \longrightarrow {}^{210}_{84}Po + e^- + \bar{\nu}}$$

antineutrino

L'électron est la particule β^-

(Il s'agit donc de radioactivité β^-).

(les élèves de MP ne sont pas supposés savoir qu'il y a antineutrino associé à la désintégration β^-.)

Puis :

$$\boxed{{}^{210}_{84}Po \longrightarrow {}^{206}_{82}Pb + {}^{4}_{2}He}$$

Il y a ici émission d'une particule α (ou noyau d'Hélium He^{2+})

2. En général, la radioactivité s'étudie avec le nombre de particules, et on écrit

$$-\frac{dN(Bi)}{dt} = \lambda_1 N(Bi) \qquad (1)$$

Mais on peut tout aussi bien raisonner (comme dans le programme de MPSI) en concentrations.

Cela revient au même, avec :

$$[\ ] = \frac{n}{V} = \frac{N}{\mathcal{N}_A V}$$

Pour Po et Pb, on a donc de même :

$$\frac{dN(Po)}{dt} = \lambda_1 N(Bi) - \lambda_2 N(Po) \qquad (2)$$

$$\frac{dN(Pb)}{dt} = \lambda_2 N(Po) \qquad (3)$$

L'équation (1) s'intègre en :

$$\boxed{N(Bi) = N_0(Bi)\, e^{-\lambda_1 t}}$$

Dans l'équation (2), cela donne :

$$\frac{dN(Po)}{dt} + \lambda_2 N(Po) = \lambda_1 N_0(Bi)\, e^{-\lambda_1 t}$$

Pour cette équation linéaire à coefficients constants, on cherche une solution particulière de la forme :

$$A e^{-\lambda_1 t}$$

Cela donne : $-\lambda_1 A + A\lambda_2 = \lambda_1 N_0(Bi)$

D'où $A = \dfrac{\lambda_1 N_0(Bi)}{\lambda_2 - \lambda_1}$

Pour l'équation complète, la solution générale est donc :

$$N(Po) = B e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_1 N_0(Bi)}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_1 t}$$

Avec la condition initiale $N_0(Po)$, on trouve finalement :

$$\boxed{\begin{aligned} N(Po) &= \left(N_0(Po) - \frac{\lambda_1}{\lambda_2-\lambda_1} N_0(Bi)\right) e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_1 N_0(Bi)}{\lambda_2-\lambda_1} e^{-\lambda_1 t} \\ \text{ou} \quad N(Po) &= N_0(Po)\, e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_1 N_0(Bi)}{\lambda_2-\lambda_1}\left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}\right) \end{aligned}}$$

Pour calculer $N(Pb)$, on peut utiliser l'équation (3), mais il est plus rapide de remarquer que :

$$N(Bi) + N(Po) + N(Pb) = cte$$

Donc :

$$\boxed{\begin{aligned} N(Pb) = N_0(Pb) &+ N_0(Po)\left(1 - e^{-\lambda_2 t}\right) \\ &+ N_0(Bi)\underbrace{\left[1 - e^{-\lambda_1 t} - \frac{\lambda_1}{\lambda_2-\lambda_1}\left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}\right)\right]}_{\text{ou} \quad 1 + \frac{\lambda_1 e^{-\lambda_2 t} - \lambda_2 e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_2 - \lambda_1}} \end{aligned}}$$

(Le genre de calcul palpitant semble être une spécialité des sujets de Centrale !)

2.b. De telles conditions initiales signifient que l'on vient juste de séparer les trois éléments, ce qui est irréaliste.

Dès que l'on attend, Bi donne Po puis Pb.