

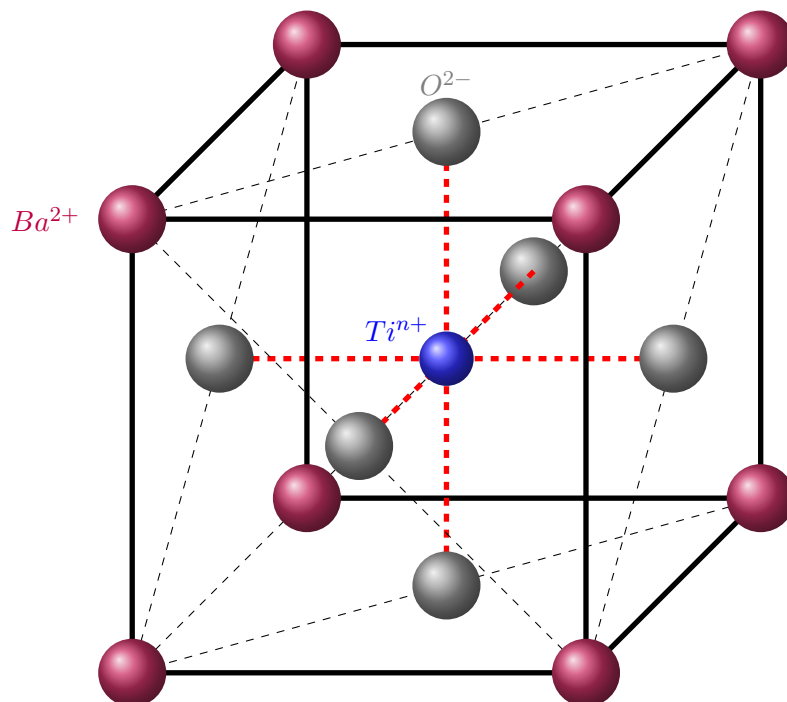
ÉPREUVE DE CHIMIE -PSI

M. AFEKIR
Lycée d'Excellence
CPGE - Benguerir
cpgeafek@gmail.com

Le baryum

Partie 1 : Structure de type pérovskite

1. La maille cubique élémentaire du titanate de baryum :



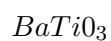
2. Le nombre de motif par maille : c'est le nombre de motif qui appartient en *propre* à la maille.

$$n(\text{Ba}^{2+}) = 8 \times \left(\frac{1}{8}\right) = 1 \text{ Ba}^{2+} \text{ par maille}$$

$$n(\text{O}^{2-}) = 6 \times \left(\frac{1}{2}\right) = 3 \text{ O}^{2-} \text{ par maille}$$

$$n(\text{Ti}^{n+}) = 8 \times (1) = 1 \text{ Ti}^{n+} \text{ par maille}$$

D'où la formule du titanate de baryum :



3. L'électroneutralité électrique :

$$(+2) + 3 \times (-2) + (+n) = 0 \quad \Rightarrow \quad n = 4$$

4.

- Les ions O^{2-} forment un octaèdre autour de l'ion titane Ti^{4+} .
- La *coordenance* d'une entité ionique est le nombre d'entités ioniques de *signes opposées* les plus proches voisins.

$$\text{coord}(Ti^{4+}) = 6$$

5. Le paramètre a de la maille :

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{n(O^{2-})\mathcal{M}_O + n(Ba^{2+})\mathcal{M}_{Ba} + n(Ti^{4+})\mathcal{M}_{Ti}}{\mathcal{N}_A V_{\text{maille}}} = \frac{\mathcal{M}_{BaTiO_3}}{\mathcal{N}_A a^3} \\ \Rightarrow a &= \left(\frac{\mathcal{M}_{BaTiO_3}}{\mathcal{N}_A \rho} \right)^{1/3} = 4,0 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Partie 2 :

1. L'atome de baryum

1.1. Le baryum ne se trouve pas sous forme d'élément natif car il réagit vivement avec l'oxygène.

1.2. L'état quantique d'un atome est décrit par une fonction d'onde qui dépend des nombres quantiques n, ℓ, m, m_s . n désigne le nombre quantique principal ; il caractérise la couche et donne l'extension des orbitales atomiques. La valeur de n correspond au numéro de la ligne du tableau périodique.

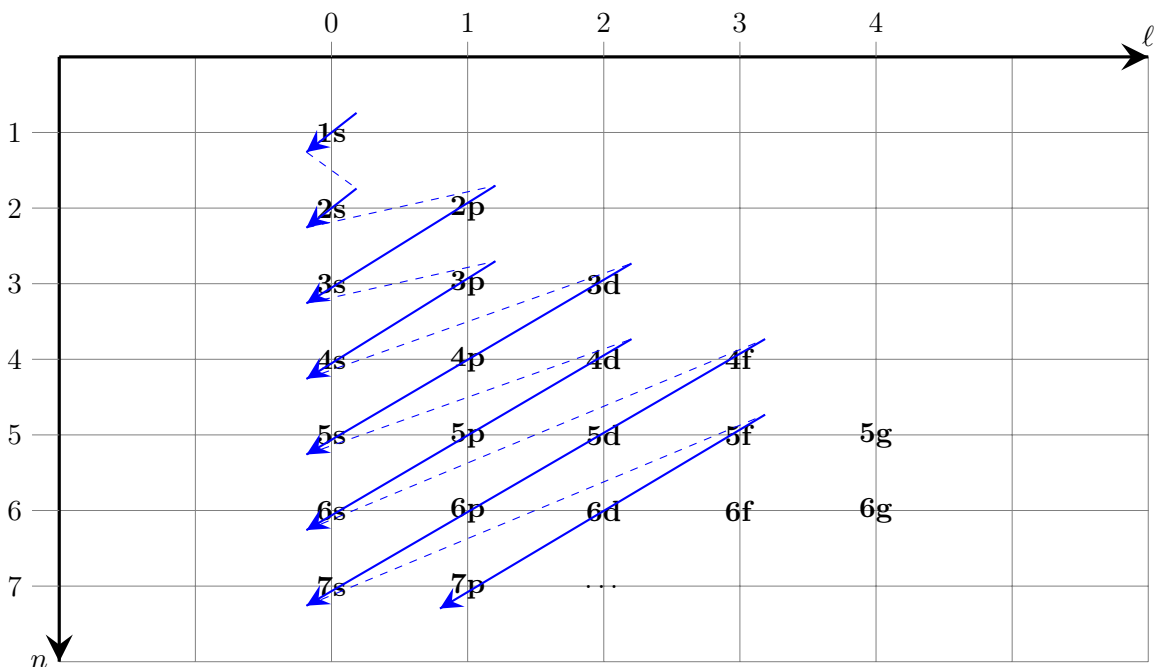
Le nombre N_v d'électrons de valence est le nombre d'électrons qui occupent la couche externe. La valeur de N_v correspond au numéro de la colonne du tableau périodique.

- Ba appartient à la sixième ligne du tableau périodique : $n = 6$,
- Ba appartient à la deuxième colonne : $N_v = 2$

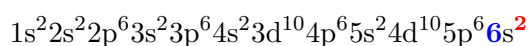
La configuration électronique d'un élément est la répartition des électrons dans les orbitales atomiques à l'état fondamental. L'ordre de remplissage suit la règle de KLICHKOVSKISelon la représentation ci après :

Règle de Klechkowsky

Le remplissage des orbitales atomiques se fait dans l'ordre des $(n + \ell)$ croissants. Pour les mêmes valeurs $(n + \ell)$, le remplissage se fait selon n croissant...le remplissage des orbitales atomiques se fait dans le sens des énergies croissantes...



Soit, pour le baryum :



Le numéro atomique ou le nombre de charge, est le nombre d'électrons de l'atome Ba . Soit : $Z_{Ba} = 56$.

1.3. La structure électronique externe de l'atome du baryum est $6s^2$. Par perte des deux électrons, il se forme l'ion Ba^{2+} dont la couche externe devient, alors, saturée à 8 électrons : c'est la configuration la plus stable.

1.4.

1.4.1. On appelle les éléments de cette famille des *alcalino-terreux*. L'appellation est due au fait que les oxydes de ces métaux sont intermédiaires entre ceux des métaux *alcalins* et ceux des *terres rares*.

1.4.2. Quant le numéro atomique Z augmente le long de la famille des alcalino-terreux :

- Le *rayon métallique* des éléments M et le *rayon ionique* des cations M^{2+} correspondants *augmentent*. En effet, n croît et le nombre d'électrons croît : la couche de valence s'éloigne de plus en plus du noyau.
- Le *potentiel E^o standard* du couple (M^{2+}/M) *décroît* car l'électronégativité décroît.

2. Solubilité de la barytine

2.1.

■ L'équation bilan de la réaction :



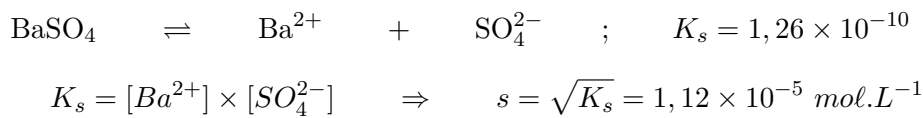
■ $pK_s = -\log K_s$:

$$K_s = [M'^{2+}] \times [SO_4^{2-}] \Rightarrow pK_s = pSO_4 - \log[M'^{2+}]$$

Précipité	$MgSO_4$	$CaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$
pSO_4	1,2	3,4	5,3	8,2
$[M'^{2+}]$ ($mol.L^{-1}$)	0,08	0,06	0,04	0,02
pK_s	2,30	4,62	6,70	9,90
K_s	$5,01 \times 10^{-3}$	$2,40 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-7}$	$1,26 \times 10^{-10}$
L'ordre d'apparition des précipités	4	3	2	1

■ Les précipités apparaissent dans l'ordre croissant des produits de solubilité K_s .

2.2. Solubilité du sulfate de baryum dans l'eau pure $s = [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$:



2.3. Précipitation du sulfate de baryum :

$$[SO_4^{2-}] = \frac{n_{SO_4^{2-}}}{V_{tot}} = \frac{C_o \times v_1}{v_1 + V_o} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} C_o = 1 \text{ mol.L}^{-1} \\ V_o = 1 \text{ L} \\ [SO_4^{2-}] = 10^{-8,2} = 6,31 \times 10^{-9} \end{cases}$$

$$v_1 = V_o \frac{[SO_4^{2-}]}{C_o - [SO_4^{2-}]} = 6,31 \times 10^{-6} \text{ mL}$$

Précipité	$MgSO_4$	$CaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$
Volume (mL)	$v_4 = 119,1$	$v_3 = 59,5$	$v_2 = 20$	$v_1 = 6,31 \times 10^{-6}$

Conclusions :

- $v_i \ll v_{i,i=2,3,4}$: la précipitation du sulfate de baryum $BaSO_4$ est instantanée.
- $v_2 < v_3 < v_4$: Après $BaSO_4$, le sulfate de strontium se précipite le premier, suivi du sulfate de calcium puis du sulfate de magnésium. Il s'agit d'une précipitation successive.

2.4. Lorsque le sulfate de strontium commence à précipiter :

$$[SO_4^{2-}] = 10^{-5,3} = 5,01 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour le sulfate de baryum :

$$K_s = [SO_4^{2-}] \times [Ba^{2+}] \quad \Rightarrow \quad [Ba^{2+}] = \frac{K_s}{[SO_4^{2-}]} = 2,51 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

La valeur de $[Ba^{2+}]$ est très faible (*négligeable*), ce qui est prévisible d'après la question précédente 2.3.

2.5. Les volumes v_i d'acide sulfurique faisant apparaître les précipités suivent le même ordre que les produits de solubilité K_{si} . Lorsque un précipité apparaît, l'ion en solution correspondant devient *négligeable*. On pourra, alors, penser à une *séparation par précipitation* successive des ions Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} et Mg^{2+} .

3. Décomposition du carbonate de baryum



3.1. Les paramètres intensifs du système :

$$T, \quad P, \quad p_{CO_{2(g)}} \quad \text{ou} \quad x_{CO_{2(g)}}$$

Le nombre *total* de *paramètres intensifs* est, alors, égal à 3.

Les relations *indépendantes* entre paramètres intensifs sont :

$$K(T) = \frac{p_{CO_{2(g)}}}{P_o} \quad \text{et} \quad p_{CO_{2(g)}} = P$$

Le nombre de *relations* entre *paramètres intensifs* est, alors, égal à 2.

Il est, alors, nécessaire de fixer ($3 - 2 = 1$) un seul paramètre intensif pour atteindre et décrire un état d'équilibre.

Méthode.2 : variance v selon GIBBS.

$$v = N - R - r + 2 - \varphi = 1, \text{ avec } \begin{cases} N = 3 \text{ (le nombre de constituants)} \\ R = 1 \text{ (le nombre de réactions chimiques indépendantes)} \\ r = 0 \text{ (le nombre de relations supplémentaires entre paramètres intensifs)} \\ \varphi = 3 \text{ (le nombre de phases)} \end{cases}$$

Le système est monovariant, il faut fixer *un seul* paramètre intensif pour atteindre et décrire un état d'équilibre.

3.2. Loi de LECHATelier :

Tout augmentation de la pression, à température constante, entraîne le déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de mole gazeux de la réaction.

A température et composition constantes, lors d'une diminution de la pression le système évolue dans le sens direct : sens de dissociation du carbonate de baryum ($\Delta\nu_g = 1$).

3.3. L'enthalpie standard et l'entropie standard de l'équilibre à 25°C :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{BaO}_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(\text{BaCO}_{3(s)}) \\ &= -393,5 - 553,7 + 1216,7 = 269,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_r S^\circ &= S_m^\circ(\text{CO}_{2(g)}) + S_m^\circ(\text{BaO}_{(s)}) - S_m^\circ(\text{BaCO}_{3(s)}) \\ &= 213,7 + 70,4 - 112,2 = 171,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta_r S^\circ > 0$: le désordre augmente. Résultat prévisible car le nombre de mole gazeux de la réaction a augmenté.

3.4. Loi de VAN'T HOFF

Tout augmentation de la température, à pression constante, entraîne le déplacement de l'équilibre dans le sens où la réaction est *endothermique*.

$\Delta_r H^\circ > 0$: la réaction est *endothermique*. une augmentation de la température entraîne le déplacement de l'équilibre dans le sens direct.

3.5. L'influence de $\text{CO}_{2(g)}$. L'affinité chimique de la réaction est :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_o - RT \ln \frac{p_{\text{CO}_{2(g)}}}{P^\circ}$$

Si on élimine CO_2 au fur et à mesure de sa formation, sa pression partielle diminue : $p_{\text{CO}_{2(g)}} < 0$.

$$\frac{d\mathcal{A}}{dp_{\text{CO}_{2(g)}}} = -\frac{RT}{p_{\text{CO}_{2(g)}}} < 0 \quad \Rightarrow \quad d\mathcal{A} > 0$$

L'équilibre évolue dans le sens direct : sens de décomposition du carbonate de baryum.

3.6. L'enthalpie libre standard :

$$\Delta_r G^\circ(298\text{K}) = \Delta_r H^\circ - 298 \times 10^{-3} \Delta_r S^\circ = 212,31 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La constante d'équilibre K° à $T_o = 298 \text{ K}$:

$$\Delta_r G^\circ(298\text{K}) = -RT_o \ln K^\circ \quad \Rightarrow \quad K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(298\text{K})}{RT_o}\right) = 6,08 \times 10^{-38}$$

3.7. L'expression littérale de $K^o(T)$:

$$K^o(T_o) = \frac{p_{CO_2(g)}}{P^o} \quad \Rightarrow \quad p_{CO_2(g)} = P^o K^o(T_o) = 6,08 \times 10^{-33} \text{ Pa}$$

3.8.

3.8.1. La pression partielle en dioxyde de carbone dans l'air :

$$p_{CO_2(g)} = x(\%) \times P^o = 33 \text{ Pa}$$

3.8.2.

$$\Delta_r G^o(298K) = -RT_o \ln \left(\frac{p_{CO_2(g)}}{P^o} \right) = 8,63 \times 10^3$$