

**ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES.
 ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE L'AERONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
 DES TECHNIQUES AVANCEES, DES TELECOMMUNICATIONS,
 DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
 DES TELECOMMUNICATIONS DE BRETAGNE.
 ECOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI)
 CONCOURS D'ADMISSION 2001**

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : MP

(Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes)

(L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit)

DEBUT DE L'ENONCE

LE BARYUM

En 1779, Scheele (Suède) isole et étudie la barytine ou sulfate de baryum, $BaSO_4$.

En 1808, Davy (Grande Bretagne), isole le métal baryum par électrolyse de l'oxyde.

Sa masse volumique plus élevée que les autres éléments de la même colonne justifie son nom : en grec βαρυς signifie lourd

Le sulfate de baryum, très peu soluble, est opaque aux rayons X c'est pourquoi il sert de contrastant en radiologie et comme matériau de protection ; sa forte densité fait aussi utiliser la barytine dans les boues lubrifiantes en forage pétrolier.

Le titanate de baryum est utilisé pour ses propriétés ferroélectriques et les oxydes mixtes de baryum, d'yttrium et de cuivre sont une classe de matériaux supraconducteurs à haute température, découverte dans les années 80 et qui est susceptible de révolutionner le transport de l'énergie.

Les sels de baryum sont très utilisés en pyrotechnie (couleur verte).

Enfin, la baryte ou hydroxyde de baryum, est une base forte qui peut être utilisée comme agent de vulcanisation du caoutchouc synthétique.

A L'élément baryum

On donne les propriétés suivantes pour quelques éléments :

	Beryllium Be	Magnésium Mg	Calcium Ca	Strontium Sr	Baryum Ba
					I
Numéro atomique (Z)	4	12	20	38	56
Rayon métallique en nm	0.112	0.160	0.197	0.216	0.222
					J

Rayon ionique M^{2+} en nm	0.032	0.065	0.099	0.113	0.135
$E^\circ(M^{2+}/M)$ en V	- 1.70	- 2.34	- 2.87	- 2.89	- 2.90

- 1- Donner la structure électronique de l'élément baryum dans son état fondamental.
- 2- Dans quelle ligne et quelle colonne du tableau périodique se situe cet élément ?
- 3- Quel est le nom donné aux éléments de cette colonne ?
- 4- Justifier l'évolution des valeurs du tableau précédent.
- 5- Au XIX^{ème} siècle, avant l'établissement de la classification périodique, trois de ces éléments étaient groupés en « triade » : éléments aux propriétés très voisines ; de quels éléments s'agissait-il d'après vous ?

B- Structures

Les règles de **construction** des cristaux sont souvent énoncées comme suit (on considère le cas, très majoritaire, où les ions les plus gros sont les anions) :

Règle 1 : le cristal est électriquement neutre

Règle 2 : les anions, de rayon R , forment un réseau (dit réseau-hôte), dans lequel les cations, de rayon r , viennent occuper les sites interstitiels. Linus Pauling a énoncé les deux règles suivantes :

Règle 2a : les cations sont entourés d'anions, la distance cation-anion la plus courte est déterminée par la somme des rayons ioniques (les ions de signes opposés sont considérés comme des sphères dures en contact)

Règle 2b : le cation est entouré du plus grand nombre d'anions pouvant géométriquement se trouver à son contact (coordination maximale).

Règle 3 : (toujours selon Linus Pauling) : dans une structure donnée, le rapport de la charge sur la coordination est le même en valeur absolue pour le cation et pour l'anion.

L'oxyde de baryum BaO possède la structure du chlorure de sodium, c'est à dire que les ions oxygène constituent un réseau cubique à faces centrées F , dont les ions baryum occupent tous les interstices octaédriques. Nous allons montrer que l'oxyde de baryum ne respecte pas l'une des règles énoncées ci-dessus.

On notera par la suite :

R le rayon de l'anion oxygène ($R = 140$ pm)

r le rayon **du cation baryum** ($r = 135$ pm)

M_o la masse atomique de l'élément oxygène ($M_o = 16$ g/mol)

M_{Ba} la masse atomique de l'élément baryum ($M_{Ba} = 137$ g/mol)

Numéro atomique de l'élément oxygène : $Z_o : 8$

Constante **d'Avogadro** : $N_A = 6.0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

6- Quelles sont les charges respectives des ions les plus stables du baryum et de l'oxygène ? (Justifiez votre réponse).

7- Par quelle méthode expérimentale détermine-t-on les structures des cristaux ? (Nommer

la technique ; il n'est pas demandé d'en décrire le principe)

8- Représenter la maille élémentaire de la structure BaO décrite ci-dessus.

Donner la relation littérale entre la valeur de l'arête a et celles des rayons ioniques des ions.

On détermine expérimentalement $a = 553 \pm 5$ pm, la règle 2a est-elle respectée ?

Calculer la masse volumique de BaO.

9- Montrer que la plus grande sphère que l'on peut insérer dans un interstice octaédrique a un

rayon : r_o tel que $r_o / R = \sqrt{2} - 1 \approx 0,41$.

On admettra que le rayon de la plus grande sphère que l'on peut insérer dans un autre interstice est : Interstice Tétraédrique : r_T tel que $r_T / R = (3/2)^{1/2} - 1 \approx 0,23$

Interstice Cubique : r_C tel que $r_C / R = \sqrt{3} - 1 \approx 0,73$

Rappeler la coordinence du cation dans chacun des trois types d'interstices.

Compte tenu des valeurs des rayons r et R , quel est le type d'interstice qui satisfait à la règle 2b dans le cas de l'oxyde de baryum ? La règle 2b est-elle respectée ?

10- A l'aide de la représentation de la maille élémentaire, dire si la règle 3 est respectée.

11- Le titanate de baryum a pour formule $Ba_xTi_yO_z$; à l'aide du schéma de la maille élémentaire représentée ci-dessous identifier la formule chimique du titanate de baryum.

C- Le sulfate de baryum

La barytine ou sulfate de baryum, $BaSO_4(s)$, est peu soluble, caractérisée par un produit de solubilité $K_s = 10^{-10}$

12- écrire l'équation de la réaction chimique permettant la définition du produit de solubilité ; donner l'expression de ce produit de solubilité.

13- calculer la solubilité, en g/L, du sulfate de baryum dans l'eau pure.

On donne les masses atomiques : Baryum : 137 g/mol, Soufre : 32 g/mol, Oxygène : 16 g/mol.

Afin de doser une solution d'ions sulfate, Na_2SO_4 soluble, on verse une solution de chlorure de baryum, $BaCl_2$ soluble, de concentration $C = 0,05$ mol. L⁻¹ dans un volume $V_o = 100,0$ mL de la solution à doser contenue dans un bécher.

On relève à l'aide d'un conductimètre la conductivité, γ de la solution du bécher. Le tracé de la conductivité en fonction du volume versé permet de repérer le point équivalent pour un volume $V = 12,00$ mL de solution de $BaCl_2$ versé.

14- proposer un schéma du montage expérimental utilisé,

15- définir le point équivalent pour ce dosage,

16- calculer la concentration de l'ion sulfate dans le bécher initial,

17- montrer que $BaSO_4$ précipite dès la première goutte de la solution de $BaCl_2$ versé. (1 goutte = 0,05 mL).

18- la conductivité d'une solution aqueuse peut, en première approximation, être calculée par

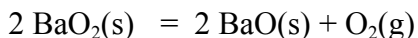
combinaison linéaire des conductivités molaires (λ°_i) et des concentrations c_i des différentes espèces en solution : $\gamma = \sum c_i \lambda^\circ_i$

Donner qualitativement l'allure de la courbe $\gamma = f(V \text{ BaCl}_2)$ en la justifiant à l'aide des valeurs de conductivité molaire, en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$, suivantes :

Na^+_{aq}	$\text{Ba}^{2+}_{\text{aq}}$	Cl^-_{aq}	$\text{SO}_4^{2-}_{\text{(aq)}}$	H^+_{aq}	OH^-_{aq}
5.0	13.0	7.5	16.0	35	20

D-I Le peroxyde de baryum

La dissociation du peroxyde de baryum a servi à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air. On étudie ici la réaction chimique :



D-I Etude à l'équilibre

19- après avoir défini la variance d'un système, calculer sa valeur pour un système à l'équilibre contenant BaO_2 , BaO et O_2 ; commenter.

20- donner l'expression littérale de la constante thermodynamique K° de l'équilibre chimique écrit ci-dessus.

Diverses expériences ont fourni les résultats suivants, pour la pression d'oxygène à l'équilibre dans un système contenant BaO_2 , BaO et O_2 :

T °C	727	794	835	927
P(bar)	0.166	0.497	0.945	1.245

Dans un récipient indilatable, vide d'air, de 2.4 L on introduit 8.45 g de $\text{BaO}_2(\text{s})$. La température est portée à 727°C. Les gaz sont supposés parfaits.

On donne la constante des gaz parfaits : $R = 8.3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

21- Quelles sont la pression de dioxygène, en bar, et les quantités de $\text{BaO}_2(\text{s})$ et $\text{BaO}(\text{s})$, en mol, quand le système est en équilibre ?

Au système précédent en équilibre, on ajoute du dioxygène gazeux.

22- se produit-il une réaction ? si oui, laquelle ?

23- même question si l'on introduit de l'oxyde $\text{BaO}(\text{s})$ en petite quantité.

24- la réaction est-elle endo ou exothermique ? justifier.

D-II Rupture d'équilibre

25- Quelles sont les phases en présence parmi (BaO_2 , BaO , O_2), si la pression est maintenue inférieure à la pression d'équilibre ? Quelle est la variance dans ces conditions ?

26 - Mêmes questions si la pression est supérieure à la pression d'équilibre.

27- Le système en équilibre de la question 20 est porté à 927°C. Quelles sont la pression de dioxygène, en bar, et les quantités de $\text{BaO}_2(\text{s})$ et $\text{BaO}(\text{s})$, en mol, au bout d'un temps suffisamment long pour que le système n'évolue plus ?

28 Dans le même récipient, à 927°C, on introduit n mol de dioxygène gazeux. La pression s'établit à 1.66 bar au bout d'un certain temps. Quelles sont alors, en mol. les quantités de $\text{BaO}_2(\text{s})$ et $\text{BaO}(\text{s})$? Calculer la valeur de n en mol.

FIN DE L'ENONCE FIN DE L'EPREUVE.