

**Année scolaire
2022/2023**

Classes de PCSI 1,2,3
option PSI

Devoir surveillé de chimie n°4

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés ; les mailles cristallines doivent être dessinées au crayon et à la règle.

Ce devoir est constitué de deux problèmes indépendants.

On donne : constante d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

I) Autour du baryum

Le baryum, de symbole Ba, est l'élément de numéro atomique $Z = 56$.

Sa masse molaire vaut $M = 137 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Il est utilisé pour piéger les gaz résiduels dans les tubes à vide, lors de la désoxydation de la fonte ou encore pour former des alliages. Les composés ioniques du baryum sont utilisés dans diverses fabrications industrielles : céramiques, peinture, verres, caoutchouc... En médecine, le sulfate de baryum est également une substance de marquage en radiographie.

A : Propriétés du baryum

- 1) Donner la configuration électronique du baryum dans son état fondamental.
- 2) En déduire l'ion le plus courant de cet élément.
- 3) Dans quelle période et quelle colonne du tableau périodique se situe le baryum ? Une justification précise basée sur la configuration électronique est demandée.
- 4) À quelle famille d'éléments appartient le baryum ?
- 5) Le baryum est-il un métal ou un non métal ? En déduire au moins deux propriétés physiques que l'on peut attendre pour ce corps simple.

Pour illustrer la réactivité chimique du baryum, on peut placer un morceau de baryum dans un cristalliseur rempli d'eau distillée. On observe alors la disparition rapide du baryum, s'accompagnant d'un abondant dégagement gazeux.

- 6) Quelle propriété chimique du baryum est-elle ainsi mise en évidence ? Quel lien peut-on faire entre cette propriété et la position du baryum dans le tableau périodique des éléments ?
- 7) Identifier les deux couples d'oxydo-réduction mis en jeu dans la réaction du baryum avec l'eau et écrire leurs demi-équations électroniques. En déduire l'équation de la réaction décrite.

La réactivité du baryum peut également être illustrée en le faisant brûler dans le dioxygène. Cette réaction donne lieu à la formation d'un oxyde de baryum, solide ionique appartenant au système cubique, avec un paramètre de maille $a = 0,544 \text{ nm}$. Dans la maille élémentaire, les ions de l'oxygène occupent les nœuds d'un système cubique à faces centrées. Le rayon de l'ion oxyde vaut $R_- = 0,140 \text{ nm}$.

- 8) Écrire la configuration électronique de l'oxygène et en déduire la charge de l'ion oxyde, puis la formule brute de l'oxyde de baryum.

- 9) Combien la maille élémentaire comporte-t-elle d'ions oxyde ?
- 10) Rappeler la position et le nombre des positions correspondant à des sites tétraédriques (T) et à des sites octaédriques (O) dans la maille CFC formée par les anions.
- 11) Sachant que les cations occupent soit 100% des sites T soit 100% des sites O, établir quel type de positions occupent les ions du baryum.
- 12) Placer les différents ions dans la maille que l'on dessinera.
- 13) Calculer le rayon ionique de l'ion du baryum.
- 14) Montrer que les ions oxyde ne sont pas en contact les uns avec les autres. Donner la coordinence de chaque ion dans cette structure.

B : Carbonatation de l'oxyde de baryum

Le carbonate de baryum solide $\text{BaCO}_3(\text{s})$ peut être formé à partir de l'oxyde de baryum solide $\text{BaO}(\text{s})$ et du dioxyde de carbone gazeux $\text{CO}_2(\text{g})$

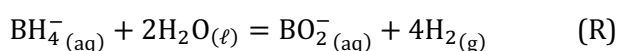
- 15) Écrire l'équation de la réaction de formation du carbonate de baryum à partir de $\text{BaO}(\text{s})$, réaction que l'on notera (R).
- 16) La réaction (R) est-elle une réaction d'oxydoréduction ?
- 17) On donne la valeur de la constante d'équilibre de la réaction (R) à 298 K : $K^\circ = 2 \cdot 10^{+38}$. En déduire la pression partielle du CO_2 à l'équilibre p_{eq} , à 298 K.
- 18) Sachant que la pression partielle de CO_2 dans l'air vaut $3,0 \cdot 10^{-4}$ bar, est-il possible de conserver de l'oxyde de baryum à l'air libre à 298 K ?
- 19) On enferme maintenant une quantité $n_0 = 1,00$ mol de $\text{BaCO}_3(\text{s})$ dans un récipient initialement vide, de volume variable V . La température demeure constante et égale à 298 K. Si on suppose que l'équilibre de la réaction (R) est réalisé dans l'enceinte, quel est l'effet d'une augmentation de volume sur cet équilibre ?
- 20) Par un raisonnement clairement explicité, déterminer l'évolution de la quantité de matière de $\text{CO}_2(\text{g})$ dans l'enceinte en fonction de la valeur de V (V évoluant de 0 à $+\infty$). Tracer la courbe $n_{\text{CO}_2} = f(V)$.

II) La filière hydrogène

A : Production de dihydrogène par hydrolyse catalytique du tétrahydroborate de sodium

« L'hydrogène est un des vecteurs énergétiques de demain, même si les complications liées à sa production et à son stockage limitent son développement. L'hydrolyse, catalysée, du tétrahydroborate de sodium (NaBH_4) est une alternative intéressante pour le stockage et la production embarqués d'hydrogène car, en présence d'eau et d'un catalyseur, cet hydrure chimique produit de façon contrôlée de l'hydrogène pur et du métaborate de sodium. » (U.B. Demirci, *Actualité Chimique* **2008**, 316, 22-27)

En présence d'un catalyseur adapté, l'ion tétrahydroborate en solution aqueuse est décomposé par l'eau pour produire du dihydrogène selon l'équation suivante :



On rappelle que le bore, de symbole B, possède trois électrons de valence. Son électronégativité, dans l'échelle de Pauling, vaut : $\chi(\text{B}) = 2,04$. L'hydrogène, quant à lui, possède une électronégativité $\chi(\text{H}) = 2,20$.

- 1) Donner la représentation de Lewis de l'ion BH_4^- et déterminer la géométrie de cet ion selon la méthode VSEPR.

- 2) En 1937, Nielsen et Ward ont postulé une géométrie linéaire pour l'ion BO_2^- , avec égalité des longueurs de liaison B-O. Montrer que la théorie de Lewis et la VSEPR permettent de corroborer cette prévision.

(remarque : en réalité, cette géométrie linéaire n'a jamais été observée expérimentalement, l'ion métaborate ayant tendance à se réorganiser par différents types d'associations, oligomères ou complexes).

- 3) Les espèces BH_4^- (aq) et BO_2^- (aq) forment-elles un couple Oxydant/Réducteur ?
- 4) La réaction (R) est une réaction d'oxydo-réduction. Identifier les deux couples mis en jeu, écrire chaque demi-équation électronique, et donner les coefficients de la combinaison linéaire de ces deux demi-équations qui permet de retrouver la réaction (R).
- 5) Dans le vocabulaire de l'oxydoréduction, par quel terme qualifie-t-on la réaction (R) dans le sens direct ?

La constante d'équilibre de la réaction (R) vaut : $K^\circ = 10^{+82,6}$.

On considère un volume $V_0 = 1,00$ L d'une solution aqueuse de concentration initiale $C_0 = 1,00$ mol·L⁻¹ en ions Na^+ et BH_4^- . Cette solution est surmontée d'une paroi mobile, initialement en contact avec la solution, de telle sorte qu'il n'y ait pas d'air dans le système.

Lorsque la réaction se produit, elle libère du dihydrogène H_2 , ce qui repousse progressivement la paroi mobile et permet de recueillir ainsi le gaz libéré, de telle sorte que la pression dans le système reste toujours constante et égale à $p^\circ = 1$ bar. La température est toujours fixée à $T = 298$ K.

- 6) À l'état final, lorsque le dégagement de gaz H_2 cesse, doit-on s'attendre à se trouver dans une situation d'équilibre chimique, ou bien s'est-il produit une rupture d'équilibre ?
- 7) En justifiant soigneusement le raisonnement, déterminer complètement la composition de l'état final : volume de gaz H_2 libéré et concentration de tous les solutés dans la solution.
- 8) La réaction précédente peut être catalysée par des catalyseurs à base de platine. L'état final précédent serait-il modifié si on réalise la réaction en présence de platine ? Si oui, dans quel sens ?

B : Stockage du dihydrogène

S'il n'est pas préparé « à la demande » comme avec l'hydrolyse du tétrahydruroborate de sodium étudiée dans la partie précédente, un des problèmes de l'utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique est son stockage. Des alliages à base de fer et de titane permettent le stockage du dihydrogène. Dans ces composés, l'hydrogène est stocké sous forme atomique (H) et non pas moléculaire (H_2). L'alliage utilisé ici a une structure cubique dans laquelle les atomes de fer occupent les sommets de la maille cubique et un atome de titane son centre. Les sites octaédriques de la structure sont de deux types : type A (situés au milieu de chaque arête) et type B (situés au centre de chaque face).

On donne les rayons atomiques : $R(\text{Fe}) = 125$ pm ; $R(\text{Ti}) = 145$ pm ; $R(\text{H}) = 35$ pm

- 9) Représenter la maille cubique de l'alliage fer/titane.
- 10) Calculer le paramètre de maille a associé à cette maille, sachant que les atomes de fer et de titane sont en contact, mais pas les atomes de fer entre eux.
- 11) Les sites octaédriques de type B sont-ils des octaèdres réguliers ? Sont-ils déformés après introduction d'un atome d'hydrogène ?
- 12) Si des atomes d'hydrogène occupent la totalité des sites B, indiquer le nombre d'atomes de fer, de titane et d'hydrogène par maille. En déduire la formule brute de cet « alliage hydrogéné ».
- 13) Calculer le volume molaire V'_m du dihydrogène H_2 stocké dans ce composé, en supposant que l'insertion de l'hydrogène dans tous les sites B n'a pas modifié le paramètre a calculé à la question 10. Comparer au volume molaire V_m d'un gaz parfait pour $T = 25^\circ\text{C}$ et $p = 1$ bar. Conclure.