

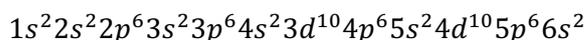
PCSI option PSI 2022/2023

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°4

I) Autour du baryum

A : Propriétés du baryum

1) La configuration électronique du baryum est :



2) Le baryum possède deux électrons de valence (électrons de l'OA 6s). Il est situé dans la partie gauche du tableau périodique et est donc peu électronégatif ; ainsi, il cède facilement ses deux électrons de valence :

L'ion le plus courant du baryum est l'ion Ba^{2+} .

3) Le nombre quantique principal (numéro de « couche ») le plus élevé de la configuration électronique est $n_{max} = 6$, donc le baryum est dans la 6^{ème} période de la classification.

La configuration électronique se termine par s^2 : le baryum est donc dans la 2^{ème} colonne du bloc s, soit la colonne n°2 du tableau périodique.

Le baryum est situé (période 6 ; colonne 2) dans la classification périodique.

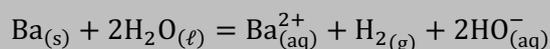
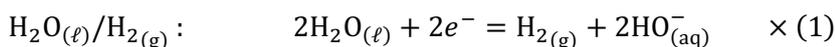
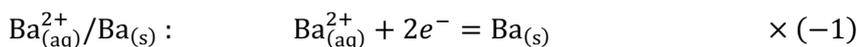
4) Le baryum étant dans la colonne n°2, il fait partie de la

famille des métaux alcalino-terreux.

5) Le baryum est un métal : il se présente ainsi comme un solide gris, brillant, malléable et ductile, bon conducteur électrique et thermique.

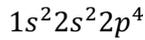
6) Cette expérience illustre le **caractère réducteur** du baryum. En effet cet élément étant situé très à gauche dans le tableau périodique, il a une faible électronégativité, c'est pourquoi il **cède facilement ses électrons de valence** à l'eau, ce qui entraîne la réduction de celle-ci en dihydrogène $H_{2(g)}$.

7) On identifie les couples décrits précédemment, on écrit leur demi-équation, puis on les combine linéairement pour obtenir l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre $Ba_{(s)}$ et l'eau :



Attention ! Il ne faut pas équilibrer avec $H_{(aq)}^+$ car $H_{(aq)}^+$ se retrouverait en tant que réactif. Or le baryum est introduit dans l'eau pure et non pas acide. On peut mettre en évidence que cette réaction produit des ions $HO_{(aq)}^-$ en constatant, avec un indicateur coloré par exemple, que la solution devient basique.

8) Configuration électronique de l'oxygène :



Comme l'oxygène est bien plus électronégatif que le baryum, il tend à compléter sa couche de valence avec 2 électrons :

L'ion de l'oxygène dans l'oxyde de baryum est l'ion O^{2-} .

Par électroneutralité de la matière, on sait qu'il y a autant d'ions Ba^{2+} que d'ions O^{2-} dans l'oxyde de baryum. On en déduit sa formule brute :



9) Les O^{2-} sont « aux nœuds d'un réseau cubique à faces centrées », c'est-à-dire qu'ils sont positionnés aux sommets du cube et aux centres des faces. Il y a donc :

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ ions par maille}$$

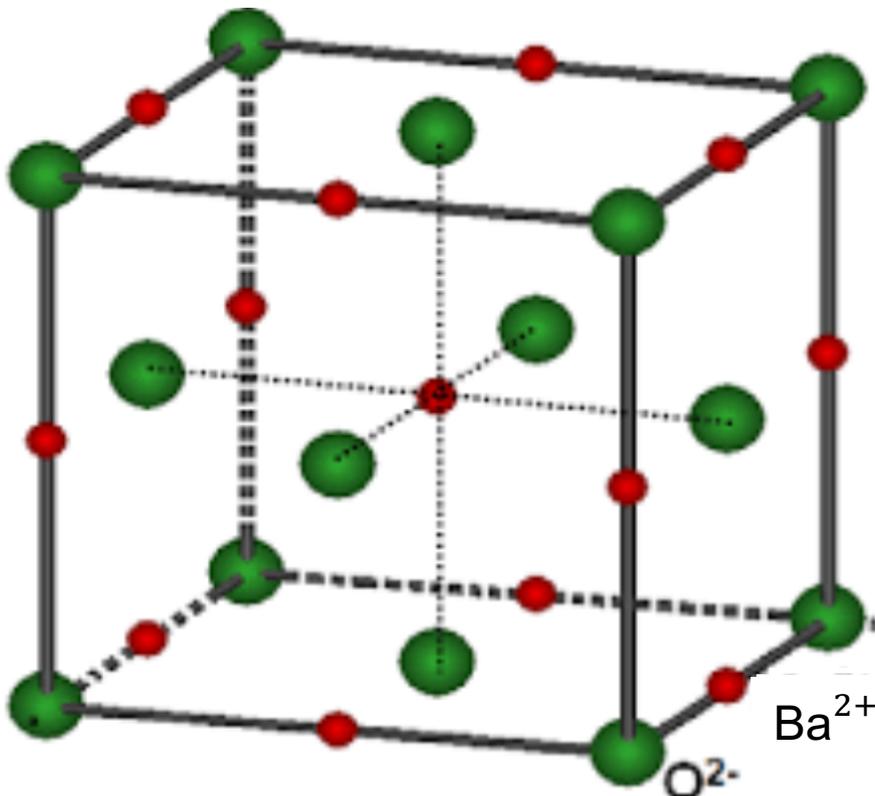
La population est de 4 ions O^{2-} par maille.

10) Sites (T) : au centre de chaque « petit cube » (obtenu en divisant le grand cube en 8 cubes égaux). Ils sont donc au nombre de **8 par maille**.

Sites (O) : au centre du cube et au milieu de chaque arête. Ils sont donc au nombre de $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ **par maille**.

11) D'après la question 8, on sait que la formule brute est BaO . Il y a donc autant d'ions Ba^{2+} que d'ions O^{2-} dans la maille, soit **4 par maille**. On en déduit que les interstices occupés sont les interstices (O).

12) On en déduit le dessin de la maille élémentaire :



13) La tangence anion-cation s'effectue le long de l'arête, donc :

$$R_{O^{2-}} + R_{Ba^{2+}} = \frac{a}{2}$$

On en déduit :

$$R_{Ba^{2+}} = \frac{a}{2} - R_{O^{2-}} = 0,132 \text{ nm}$$

14) La plus courte distance entre deux ions O^{2-} correspond à la demi-diagonale d'une face. Cette distance mesure :

$$d = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 0,385 \text{ nm}$$

Or $2R_{O^{2-}} = 0,280 \text{ nm}$, ce qui est **inférieur à d** : les ions O^{2-} ne sont donc pas en contact entre eux, ce qui est cohérent avec le modèle ionique, où ce sont les anions et les cations qui sont en contact entre eux, et non pas les ions de même signe.

Comme on l'a dit précédemment, les cations sont en environnement octaédrique (coordinnence 6). Il en va de même pour les anions, puisqu'on obtiendrait une maille équivalente en échangeant le rôle des anions et des cations si on prenait l'origine sur un cation.

La coordinnence est : 6/6

B : Carbonatation de l'oxyde de baryum

15) L'équation de la réaction décrite est :



16) On détermine les nombres d'oxydation (*n. o.*) des éléments apparaissant dans les espèces chimiques de l'équation :

n. o. (O) = -II dans les trois espèces

n. o. (Ba) = +II dans $BaO_{(s)}$ et dans $BaCO_{3(s)}$

n. o. (C) = +IV dans $CO_{2(g)}$ et dans $BaCO_{3(s)}$

On constate qu'aucun élément ne change de *n. o.* :

La réaction (R) n'est pas une réaction d'oxydoréduction.

17) On applique la loi de Guldberg et Waage pour une situation d'équilibre de la réaction (R) :

$$Q_{eq} = \frac{1}{\frac{p_{CO_2,eq}}{p^\circ}} = K^\circ$$

On en déduit que, dans une situation d'équilibre, la pression partielle de CO_2 vaut :

$$p_{CO_2,eq} = \frac{p^\circ}{K^\circ} = 5 \cdot 10^{-39} \text{ bar}$$

18) On calcule le quotient réactionnel de la réaction (R) dans le cas où les deux solides seraient placés à l'air libre, c'est-à-dire une atmosphère dans laquelle $p_{CO_2} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$:

$$Q = \frac{1}{\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}} = 3,3 \cdot 10^4$$

On constate que $Q < K^\circ$: la réaction doit donc nécessairement évoluer dans le sens direct dans cette atmosphère. Si cette pression est maintenue, la réaction ne peut donc s'arrêter que par disparition totale de $\text{BaO}_{(s)}$ (rupture d'équilibre).

Remarque : Ceci est une prévision thermodynamique. Il est possible que cette réaction soit très lente, voire bloquée cinétiquement (état métastable). On pourrait dans ce cas conserver de l'oxyde de baryum $\text{BaO}_{(s)}$ pendant une durée suffisamment longue...

19) Le seul gaz présent dans l'enceinte étant CO_2 , on a : $p = p_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}RT}{V}$ (en considérant que le gaz se comporte comme un gaz parfait).

On exprime alors le quotient réactionnel, en fonction du paramètre que l'on va faire varier, c'est-à-dire le volume V :

$$Q = \frac{1}{\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}} = \frac{Vp^\circ}{n_{\text{CO}_2}RT}$$

Si l'équilibre est réalisé, alors $Q = Q_{eq} = K^\circ$. Une augmentation de V à n_{CO_2} et T constants va donc entraîner une **augmentation de Q qui deviendra supérieur à K°** : la réaction **évoluera donc spontanément dans le sens indirect** (production de $\text{CO}_{2(g)}$) pour retrouver l'équilibre.

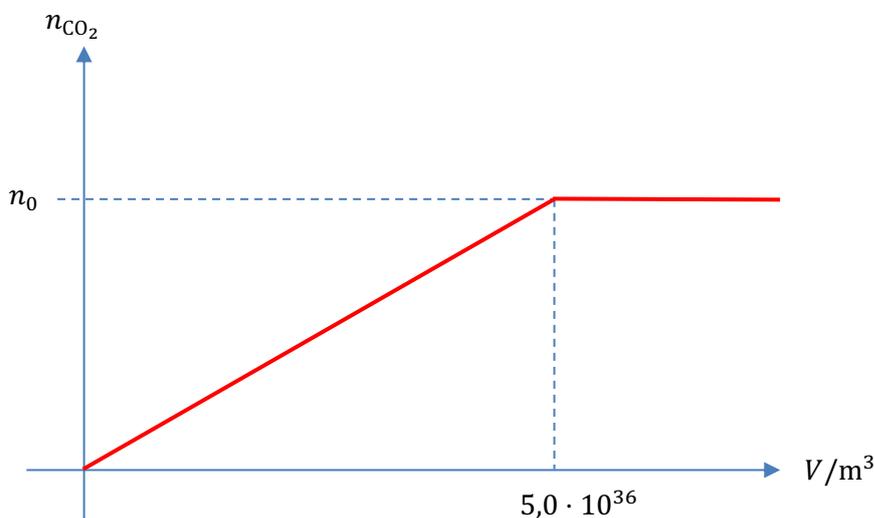
20) Comme indiqué à la question précédente, l'augmentation de V déplace l'équilibre (R) dans le sens de la production de CO_2 . Soit n_{CO_2} la quantité de CO_2 dans l'enceinte, il reste $n_0 - n_{\text{CO}_2}$ de $\text{BaCO}_{3(s)}$. **Tant que $n_{\text{CO}_2} < n_0$** , l'équilibre est maintenu et la pression vaut donc p_{eq} . La quantité de CO_2 vérifie donc :

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{p_{eq}V}{RT} = \left(\frac{p^\circ}{K^\circ RT}\right)V$$

La fonction $n_{\text{CO}_2} = f(V)$ est donc linéaire.

Puis dès que n_{CO_2} atteint la valeur n_0 , il y a **rupture d'équilibre**. Il n'y a plus de $\text{BaCO}_{3(s)}$ pour régénérer le CO_2 . La quantité de ce dernier reste donc constante.

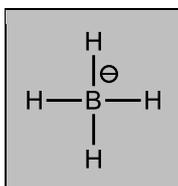
Le volume V_0 pour lequel la rupture d'équilibre se produit est donc tel que $n_0 = \left(\frac{p^\circ}{K^\circ RT}\right)V_0$, soit $V_0 = \frac{n_0 K^\circ RT}{p^\circ} = 5,0 \cdot 10^{36} \text{ m}^3$. Ceci est bien sûr une étude théorique, il ne serait pas possible d'atteindre un volume aussi élevé en pratique.



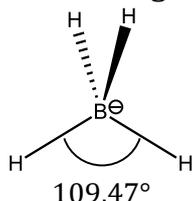
II) La filière hydrogène

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

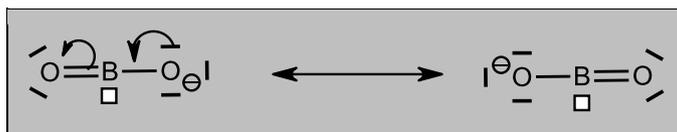
1) Structure de Lewis :



Le type VSEPR est AX_4 , cet ion est donc un **tétraèdre régulier** (angles $109,47^\circ$) :



2) Le bore pouvant être lacunaire (il est situé dans la colonne 13 du tableau périodique), on peut écrire **deux formules mésomères équivalentes**, faisant porter la charge négative sur les atomes d'oxygène, bien plus électro-négatifs :



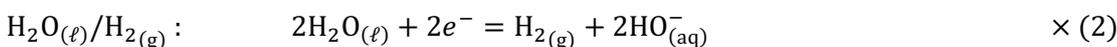
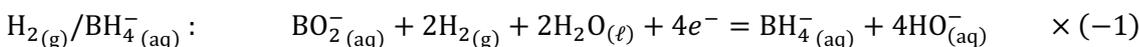
La molécule réelle étant l'hybride de ces deux formules équivalentes, cela rend compte de **l'égalité des deux longueurs de liaisons B-O**.

De plus, la théorie VSEPR prévoit un type AX_2 , donc une **géométrie linéaire** (angle 180°).

3) On trouve que le nombre d'oxydation du bore est le même dans les deux espèces, à savoir : $n. o. (B) = +III$.

$BH_4^-(aq)$ et $BO_2^-(aq)$ ne constituent donc pas un couple Oxydant/Réducteur

4) On identifie trois $n. o.$ différents **pour l'élément hydrogène** : $-I$ dans $BH_4^-(aq)$, 0 dans $H_{2(g)}$ et $+I$ dans $H_2O_{(l)}$. Les couples et leur demi-équation électronique sont donc :



La combinaison linéaire de ces demi-équations, avec les coefficients indiqués ci-dessus, permettent de retrouver la réaction (R) :



5) Dans le sens direct, deux espèces où l'hydrogène a des $n. o.$ de $-I$ et $+I$ réagissent ensemble pour donner une espèce où l'hydrogène a un $n. o.$ intermédiaire : 0 .

Le réaction (R) est une médiamutation.

6) Le réactif limitant $BH_4^-(aq)$ étant un soluté, la rupture d'équilibre est impossible (car le quotient réactionnel $Q = \frac{[BO_2^-]p_{H_2}^4}{[BH_4^-](p^\circ)^4}$ ne peut tendre vers $+\infty$ sans passer par la valeur finie K° pour une valeur

non nulle de $[\text{BH}_4^-]$:

L'état final est donc un état d'équilibre chimique.

7) Comme $K^\circ \gg 1$, on fait l'**hypothèse** que la réaction sera quantitative (quasi-totale ici).

On réalise dans ce cadre un bilan de matière :

	$\text{BH}_4^-(\text{aq})$	$\text{BO}_2^-(\text{aq})$	$\text{H}_2(\text{g})$
Quantités initiales	C_0V_0	0	0
Quantités à l'équilibre si réaction quantitative	traces	$\approx C_0V_0$	$4C_0V_0$

Ainsi, la solution contient à l'état final les concentrations :

$$[\text{BO}_2^-] \approx C_0 = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = [\text{Na}^+]$$

... et le volume de dihydrogène libéré vaut, d'après la loi des gaz parfaits :

$$V_{\text{H}_2} = \frac{4C_0V_0RT}{p^\circ} = 99,2 \text{ L}$$

Il faut alors **vérifier l'hypothèse** en calculant $[\text{BH}_4^-]$ à l'équilibre par la loi de Guldberg et Waage.

Dans l'état final :

$$Q = Q_{eq} = \frac{[\text{BO}_2^-]p_{\text{H}_2}^4}{[\text{BH}_4^-](p^\circ)^4} = K^\circ$$

... dont on tire :

$$[\text{BH}_4^-] = \frac{[\text{BO}_2^-]p_{\text{H}_2}^4}{K^\circ(p^\circ)^4} = 2,5 \cdot 10^{-83} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cela correspond à une quantité de $2,5 \cdot 10^{-83}$ mol dans le volume V_0 , bien évidemment négligeable devant la quantité $C_0V_0 = 1$ mol apportée. L'hypothèse est validée et on peut conclure :

Lorsque la réaction est terminée, le volume de dihydrogène libéré est : $V_{\text{H}_2} = 99,2 \text{ L}$.

La solution obtenue contient les solutés :

$$[\text{BO}_2^-] = [\text{Na}^+] = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

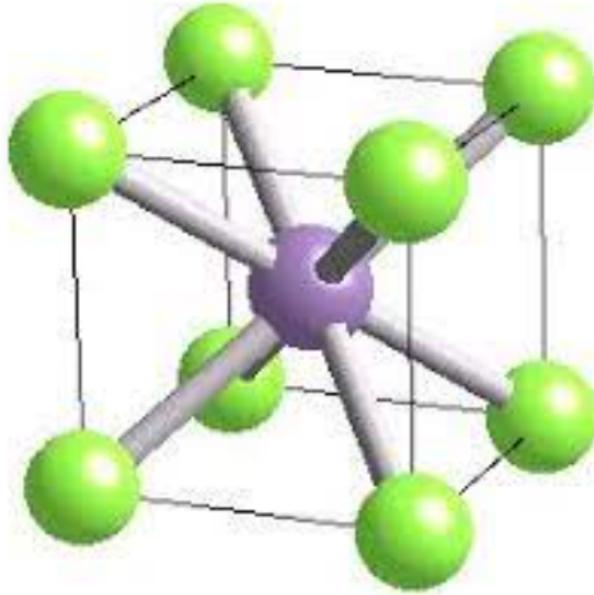
$$[\text{BH}_4^-] = 2,5 \cdot 10^{-83} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

8) Un catalyseur accélère la réaction, mais ne modifie pas la thermodynamique :

Avec un catalyseur, on atteint le même état d'équilibre, mais plus rapidement.

B : Stockage du dihydrogène

9) En vert : atomes Fe, en violet : atome Ti



10) La tangence se fait entre les atomes de fer et de titane, le long de la grande diagonale du cube, on a donc :

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = R(\text{Fe}) + R(\text{Ti})$$

D'où la valeur du paramètre de maille :

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}}(R(\text{Fe}) + R(\text{Ti})) = 312 \text{ pm}$$

11) Les interstices octaédriques de type B sont situés au centre de chaque face. Or le centre d'une face est situé :

- à la distance $\frac{a}{2}$ de deux atomes Ti ;
- à la distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ de quatre atomes Fe.

Par conséquent, les quatre atomes Fe et les deux atomes Ti **ne constituent pas un octaèdre régulier**.

Les deux atomes les plus proches du centre d'une face sont les atomes de titane. En principe, le rayon disponible pour insérer un atome dans les interstices B est donc de : $\frac{a}{2} - R(\text{Ti}) = 11 \text{ pm}$. Comme les atomes H ont un rayon de 35 pm, on en déduit que, si le modèle des sphères dures est respecté, un atome d'hydrogène doit « écarter » les deux atomes de titane pour s'insérer, autrement dit déformer l'interstice.

12) On détermine la population de chaque atome dans la maille proposée :

$$\text{Population en Fe} : 8 \times \frac{1}{8} = 1 \text{ par maille}$$

$$\text{Population en Ti} : 1 \text{ par maille}$$

$$\text{Population en H (c'est-à-dire en sites B)} : 6 \times \frac{1}{2} = 3 \text{ par maille.}$$

On en déduit :

$$\text{La formule brute de l'alliage est FeTiH}_3.$$

13) Lorsqu'une mole de gaz H_2 est absorbée par l'alliage, cela correspond à l'insertion de 2 moles d'atomes H, soit $2\mathcal{N}_a$ atomes, où \mathcal{N}_a est la constante d'Avogadro.

Chaque maille contenant 3 atomes H, ces atomes se répartiront donc dans $\frac{2\mathcal{N}_a}{3}$ mailles.

Le volume d'une maille étant a^3 , le matériau occupera un volume :

$$V'_m = \frac{2a^3 \mathcal{N}_a}{3} = 0,0122 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Or avant l'absorption par l'alliage, 1 mole de gaz occupait un volume $V_m = \frac{RT}{p} = 24,8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans les conditions ambiantes de température et de pression, soit plus de 2000 fois plus...

L'absorption de l'hydrogène par l'alliage est donc une méthode très intéressante pour stocker de grandes quantités de gaz dans un petit volume.