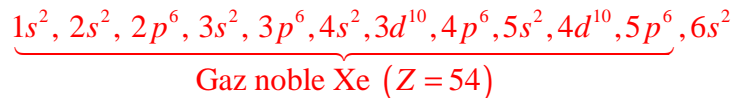


Chimie structurale, le baryum

Concours Mines-ponts 2001 MP, épreuve de chimie, extrait

A- L'élément Baryum

- 1- Configuration électronique. Conformément à la règle de Klechkowski, nous remplissons les sous-couches dans l'ordre des énergies croissantes ($n+l$ croissant et, pour une même valeur de $n+l$, n croissant) jusqu'à concurrence des 56 électrons :



- 2- Position dans le tableau : Le baryum est donc situé dans la sixième ligne du tableau, en deuxième colonne.
- 3- Nom donné aux éléments de cette colonne : il s'agit des alcalino-terreux.
- 4- Évolution des valeurs : Be, Mg, Ca, Sr et Ba sont des éléments d'une même colonne du tableau cités dans l'ordre des numéros atomiques Z croissants. Les atomes sont d'autant plus gros qu'ils possèdent davantage d'électrons et l'on comprend aisément l'ordre croissant des rayons métalliques ainsi que des rayons des cations Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} . L'électronégativité décroît de haut en bas du tableau dans une même colonne et l'on comprend bien en conséquence la suite décroissante des potentiels standard des couples (M^{2+} , M) du plus léger au plus lourd.
- 5- Triade : les éléments qui forment une triade sont assurément le calcium, le strontium et le baryum, dont les caractéristiques présentées dans le tableau de l'énoncé sont très voisines.

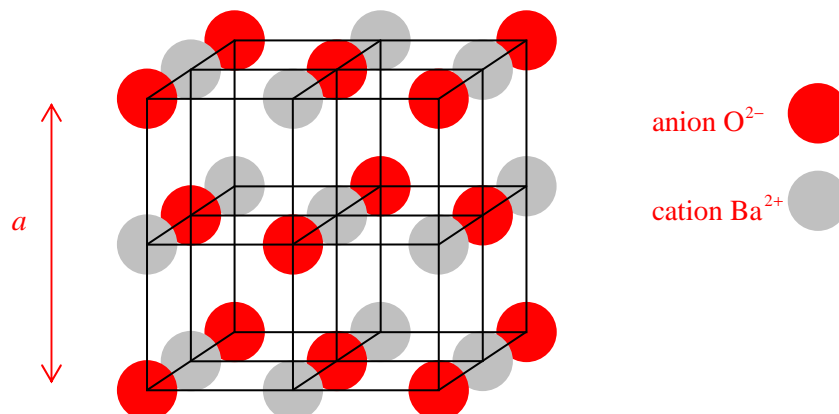
B- Structures

- 6- BaO : le baryum ($Z = 56$), en perdant deux électrons, acquiert la configuration électronique du gaz noble xénon ($Z = 54$). Il est donc particulièrement stable dans sa forme cationique Ba^{2+} .

L'oxygène ($Z = 8$), en gagnant deux électrons, acquiert la configuration électronique du gaz noble néon ($Z = 10$). Il est donc particulièrement stable dans sa forme anionique O^{2-} .

Du fait de la stœchiométrie 1-1, l'oxyde BaO est bien électriquement neutre : la règle 1 est vérifiée.

- 7- Connaissance des structures cristallines : la principale méthode est la diffraction des rayons X qui permet de déterminer les distances entre ions voisins ainsi que les angles du cristal.
- 8- La règle 2a est-elle respectée ?



Les anions et les cations sont au contact sur une arête du cube : $a = 2(R + r)$

Application numérique : $a = 2 \times (140 + 135) = 550 \text{ pm}$. Cette valeur est compatible avec la valeur expérimentale annoncée, $a_{\text{exp}} = 553 \pm 5 \text{ pm}$ soit $548 \text{ pm} < a < 558 \text{ pm}$. La règle 2a est bien vérifiée.

La maille cubique est une maille quadruple par rapport à l'écriture stœchiométrique BaO. La masse d'une telle maille est donc $m = 4(M_{\text{O}} + M_{\text{Ba}}) / N_{\text{A}}$ et la masse volumique a pour valeur :

$$\rho = \frac{4(M_{\text{O}} + M_{\text{Ba}})}{a^3 N_{\text{A}}} = \frac{4 \times (16 + 137) \times 10^{-3}}{(550 \times 10^{-12})^3 \times 6 \times 10^{23}} = 6130 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

9- La règle 2b est-elle respectée ?

Dans un réseau compact cubique faces centrées, les centres des sites d'insertion octaédriques se trouvent au milieu des arêtes tandis que les atomes sont au contact sur les diagonales des faces. Nous avons donc :

$$a' \sqrt{2} = 4R \text{ et } a' = 2(R + r_{\text{O}}),$$

soit : $r_{\text{O}} = R(\sqrt{2} - 1)$

Pour une stœchiométrie 1-1, nous pouvons envisager trois coordinences différentes :

Coordinence 8 : La structure type CsCl de coordinence 8-8 où les anions forment un réseau cubique simple et les cations s'insèrent dans les interstices cubiques. Les cations doivent écarter les anions et il faut donc pour cela que $r > r_{\text{C}} = R(\sqrt{3} - 1)$.

Coordinence 6 : La structure type NaCl de coordinence 6-6 où les anions forment un réseau cubique faces centrées et les cations s'insèrent dans les interstices octaédriques. Les cations doivent écarter les anions et il faut donc pour cela que $r > r_{\text{O}} = R(\sqrt{2} - 1)$.

Coordinence 4 : La structure type ZnS (blende) de coordinence 4-4 où les anions forment un réseau cubique faces centrées et les cations s'insèrent dans un interstice tétraédrique sur deux. Les cations doivent écarter les anions et il faut donc pour cela que $r > r_{\text{T}} = R\left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right)$.

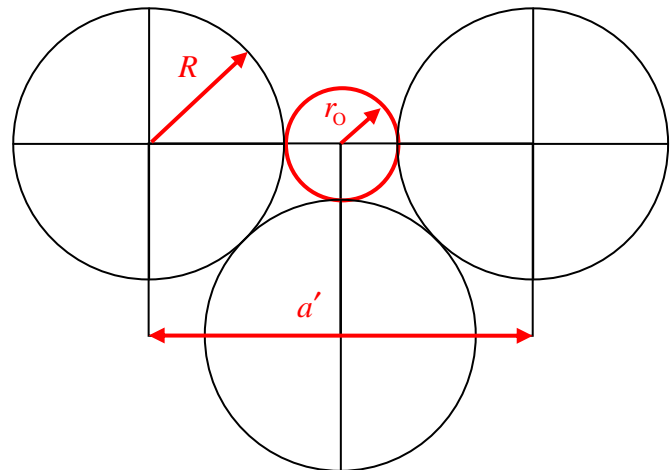
Dans le cas de l'oxyde de Baryum, les cations sont suffisamment gros pour permettre un structure de coordinence 8 de type CsCl et pourtant la structure est du type NaCl : la règle 2b n'est pas observée.

10- La règle 3 est-elle respectée ?

Chaque cation est entouré de 6 anions, chaque anion est entouré de 6 cations. Le rapport de la valeur absolue de la charge sur la coordinence a la même valeur 1/3 pour l'anion et pour le cation. La règle de 3 de Pauling est respectée.

11- Titanate de Baryum

Les cations Baryum sont au nombre de 8 et, disposés aux sommets de la maille cubique, ils comptent chacun pour 1/8 : $x = 8 \times \frac{1}{8} = 1$.



Nous avons affaire à un seul cation titane placé au cœur de la maille cubique : $y = 1$.

Enfin, 6 anions oxygène apparaissent, placés au centre des faces, comptant donc chacun pour

$$1/2 : z = 6 \times \frac{1}{2} = 3.$$

La formule stœchiométrique du titanate de baryum est donc :

