

DM 5

pour le jeudi 19 octobre 2023

Problème 1 : L'élément baryum (Mines 2003)

Problème 2 : La capacité thermique des gaz (Mines MP 2017)

* * *

Problème 1 : L'élément baryum (Mines 2003)

* * *

A. L'élément baryum

On donne les propriétés suivantes pour quelques éléments :

	Beryllium Be	Magnésium Mg	Calcium Ca	Strontium Sr	Baryum Ba
Numéro atomique (Z)	4	12	20	38	56
Rayon métallique en nm	0.112	0.160	0.197	0.216	0.222
Rayon ionique M^{2+} en nm	0.032	0.065	0.099	0.113	0.135

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 ?

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.

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)

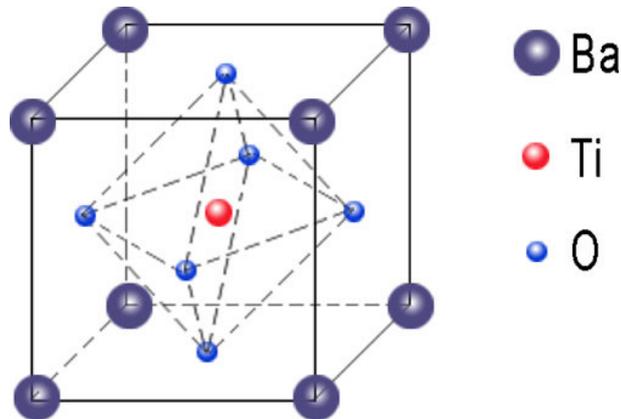
M_{Ba} la masse atomique de l'élément baryum ($M_{Ba} = 137$ g/mol)

Numéro atomique de l'élément oxygène : $Z(O)=8$

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

4. Quelles sont les charges respectives des ions les plus stables du baryum et de l'oxygène ? (Justifiez votre réponse). La règle 1 est-elle respectée ?

5. Par quelle méthode expérimentale détermine-t-on les structures des cristaux ? (Nommer la technique ; il n'est pas demandé d'en décrire le principe)
6. 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 $a = 553(5)$ pm, la règle $2a$ est-elle respectée ? Calculer la masse volumique de BaO.
7. 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.



B. Le sulfate de baryum

La barytine ou sulfate de baryum, $BaSO_{4(s)}$, est peu soluble, caractérisée par un produit de solubilité $K_s = 10^{-10}$.

8. Ecrire l'équation de la réaction chimique permettant la définition du produit de solubilité ; donner l'expression de ce produit de solubilité.
9. 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 dans un volume $V_0 = 100.0$ 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.

10. Proposer un schéma du montage expérimental utilisé.
11. Définir le point équivalent pour ce dosage.
12. Calculer la concentration de l'ion sulfate dans le bécher initial.
13. Montrer que $BaSO_4$, précipite dès la première goutte de la solution de $BaCl_2$ versé. (1 goutte = 0.05 mL).
14. La conductivité d'une solution aqueuse peut, en première approximation, être calculée par combinaison linéaire des conductivités molaires (λ_i^0) et des concentrations (c_i) des différentes espèces en solution. $\gamma = \sum_i c_i \lambda_i^0$
Donner qualitativement l'allure de la courbe $\gamma = f(V_{BaCl_2})$ en la justifiant à l'aide des valeurs de conductivité molaire, λ_i^0 , en $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, suivantes :

Na_{aq}^+	Ba_{aq}^{2+}	Cl_{aq}^-	SO_4^{2-}	H_{aq}^+	OH_{aq}^-
5.0	13.0	7.5	16.0	35	20

C. 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 :



Etude de l'équilibre

- 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.
- Donner l'expression littérale de la constante thermodynamique K^0 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 :

$T(^{\circ}\text{C})$	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 $\text{BaO}_{2(s)}$. La température est portée à 727°C . Les gaz sont supposés parfaits.

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

- Quelles sont la pression de dioxygène, en bar, et les quantités de $\text{BaO}_{2(s)}$ et $\text{BaO}_{(s)}$, en mol, quand le système est en équilibre ?

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

- Se produit-il une réaction ? Si oui, laquelle ?
- Même question si on introduit de l'oxyde $\text{BaO}_{(s)}$ en petite quantité.
- La réaction est-elle endo ou exothermique ? Justifier.

Rupture d'équilibre

- Quelles sont les phases en présence parmi BaO_2 , BaO et O_2 , si la pression est maintenue inférieure à la pression d'équilibre ? Quelle est la variance dans ces conditions ?
- Mêmes questions si la pression est supérieure à la pression d'équilibre.
- Le système en équilibre de la question 17 est porté à 927°C .
Quelles sont la pression de dioxygène, en bar, et les quantités de BaO_2 , BaO en mol, au bout d'un temps suffisamment long pour que le système n'évolue plus ?
- 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 $\text{BaO}_{2(s)}$ et $\text{BaO}_{(s)}$? Calculer la valeur de n en mol.

* * *

Problème 2 : La capacité thermique des gaz (Mines MP 2017)

* * *

*Physique II, année 2017 — filière MP***La capacité thermique des gaz**

La capacité thermique des gaz est une grandeur thermodynamique assez facile à mesurer expérimentalement. Elle a joué un grand rôle dans la compréhension de la nature microscopique des gaz et de la matière en général. Elle a également été un point de questionnement fondamental au moment de la construction de la physique quantique. Dans cette épreuve, on se propose d'expliquer à l'aide de différents modèles théoriques les valeurs mesurées de la capacité thermique de différents gaz parfaits diatomiques à différentes températures.

Hormis le nombre i tel que $i^2 = -1$, les nombres complexes sont soulignés : $z \in \mathbb{C}$. Les vecteurs seront traditionnellement surmontés d'une flèche, par exemple \vec{v} pour une vitesse ; sauf s'ils sont unitaires et seront alors surmontés d'un chapeau, par exemple \hat{u} tel que $\|\hat{u}\| = 1$.

I. — De la molécule à l'oscillateur harmonique

On considère une molécule diatomique dont les deux atomes A et B sont liés par une liaison covalente : l'énergie potentielle d'interaction entre les deux atomes est attractive à longue portée et répulsive à courte portée. L'étude est menée dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen. On suppose la molécule isolée et on néglige l'interaction gravitationnelle entre les deux atomes devant l'interaction conduisant à la liaison covalente.

□ 1 — Tracer l'allure du profil d'énergie potentielle E_p de cette molécule en fonction de la longueur $\ell = AB$ de la liaison. On y fera figurer la longueur d'équilibre ℓ_e de la liaison et l'énergie de liaison E_ℓ .

□ 2 — Donner un ordre de grandeur de ℓ_e en nm et de E_ℓ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

□ 3 — Compte tenu de l'allure de la courbe de la question 1, et moyennant une hypothèse à préciser, justifier que l'on peut assimiler la liaison covalente à un ressort dont on exprimera la constante de raideur k en fonction d'une dérivée de E_p .

On suppose cette approximation valide dans toute la suite.

□ 4 — Exprimer l'énergie cinétique de la molécule en fonction des vitesses \vec{v}_A , \vec{v}_B et des masses m_A , m_B des atomes A et B dans le référentiel du laboratoire.

□ 5 — Calculer un ordre de grandeur de la vitesse caractéristique des molécules dans l'air à 300 K et sous une pression de 1 atm. On prendra $R = \frac{25}{3} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour valeur de la constante des gaz parfait et $M_a = 30 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la masse molaire de l'air.

□ 6 — Exprimer l'énergie mécanique E_m de la molécule dans le référentiel du laboratoire, en fonction de E_ℓ , ℓ , ℓ_e , k , \vec{v}_A et \vec{v}_B .

□ 7 — On note G le barycentre de la molécule tel que $m_A \overrightarrow{GA} + m_B \overrightarrow{GB} = \vec{0}$ et \vec{v}_G sa vitesse dans le référentiel du laboratoire. On appelle référentiel barycentrique, le référentiel ayant les mêmes vecteurs de base que le référentiel du laboratoire mais d'origine G . Ce référentiel est-il galiléen ? On justifiera sa réponse.

□ 8 — On note $\vec{v} = \frac{d\overrightarrow{AB}}{dt}$, établir la relation $E_m - E_\ell = \frac{1}{2} (m \|\vec{v}_G\|^2 + \mu \|\vec{v}\|^2 + kr^2)$ dans laquelle on exprimera les constantes m et μ en fonction des masses m_A , m_B et la variable r en fonction de ℓ et ℓ_e .

❑ 9 — En écrivant $\vec{AB} = \ell(t) \hat{e}_r$ avec $\hat{e}_r = \frac{\vec{AB}}{\|\vec{AB}\|}$, décomposer E_m en la somme de trois termes que l'on supposera indépendants dans ce problème et qui représentent respectivement la translation E_{tra} , la vibration E_{vib} et la rotation E_{rot} de la molécule. On explicitera chacun de ces termes en fonction des grandeurs les plus adaptées.

FIN DE LA PARTIE I

II. — Capacité thermique d'un gaz parfait diatomique

On s'intéresse maintenant à un gaz parfait de N molécules diatomiques identiques. On cherche à déterminer l'expression de la capacité thermique de ce gaz en exploitant le modèle développé dans la partie précédente.

❑ 10 — Exprimer l'énergie interne U de cet ensemble de particules en fonction de N et $\langle E_m \rangle$, où $\langle E_m \rangle$ est l'énergie moyenne d'une molécule de cet ensemble de molécules.

❑ 11 — Énoncer le théorème d'équipartition de l'énergie.

❑ 12 — Montrer que dans le modèle classique développé dans la partie I la capacité thermique molaire $c_{V,m}$ du gaz est une constante que l'on exprimera en fonction de R .

La figure 1 présente les relevés expérimentaux de la capacité thermique molaire du dichlore Cl_2 gazeux et du dihydrogène H_2 gazeux à diverses températures.

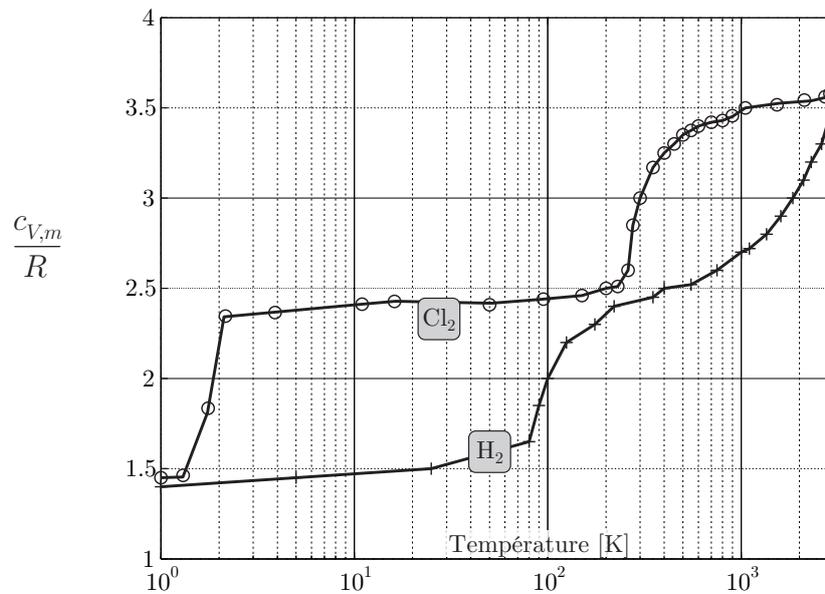


FIGURE 1 – Mesures de la capacité thermique molaire du dichlore (Cl_2) et du dihydrogène (H_2) gazeux en fonction de la température.

❑ 13 — Commenter les deux courbes de la figure 1 au vu des prédictions théoriques obtenues précédemment.

FIN DE LA PARTIE II

On établit dans la partie III à la question 21 que les énergies accessibles à un oscillateur harmonique en régime quantique sont de la forme

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}$$

IV. — Capacité thermique et quantification

Comme dans la partie II, on s'intéresse à un ensemble de N molécules diatomiques identiques. Ce gaz est à l'équilibre thermique à la température T . La probabilité $\pi(E)$ qu'une molécule de ce gaz se trouve dans un état d'énergie E_n s'écrit

$$\pi(E_n) = A \exp(-\beta E_n)$$

où β est une fonction de k_B et de T uniquement.

□ 22 — Par analyse dimensionnelle, exprimer β en fonction de k_B et de T .

Contrairement à la partie II où l'on avait utilisé l'expression classique de l'énergie, on utilise maintenant l'expression de l'énergie de l'oscillateur harmonique obtenue dans le modèle quantique à la question 21. C'est Albert Einstein qui eût cette idée le premier en 1907 afin de tenter de régler certains problèmes de la physique classique dans le traitement du comportement des solides à basse température. L'idée est ici la même, mais rend compte de la vibration des molécules diatomiques.

□ 23 — Exprimer la constante A en fonction de \hbar , ω , β .

□ 24 — En déduire l'expression de l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ de l'ensemble de ces N particules en fonction de \hbar , ω , β et N .

□ 25 — Montrer que la capacité thermique molaire à volume constant $c_{V,m}$ de ce gaz s'écrit

$$c_{V,m} = R \frac{\xi^2}{\sinh^2(\xi)} \quad \text{avec } \xi = \frac{1}{2}\beta\hbar\omega$$

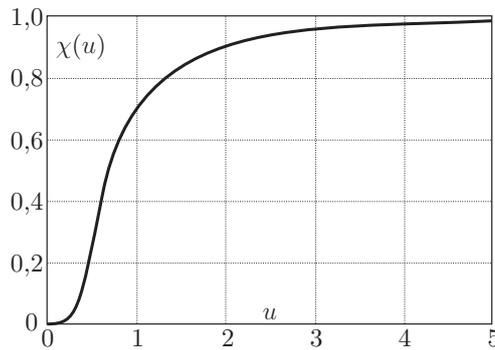


FIGURE 2 – Graphe de $\chi(u)$

On désigne par T_v la température, dite de vibration, caractéristique des vibrations de la molécule qui est telle que $T_v = \frac{\hbar\omega}{k_B}$.

□ 26 — Réécrire l'expression de $c_{V,m}$ en fonction de T_v et T .

La figure 2 représente l'allure de la fonction

$$\chi(u) = u^{-2}/\sinh^2(u^{-1})$$

□ 27 — La table ci-dessous fournit la température de vibration de quelques molécules diatomiques. Quelle partie des mesures présentées sur la figure 1 le modèle est-il censé représenter ? La théorie est-elle en accord avec l'expérience ?

Molécule	¹ H ₂	² H ₂	¹ H- ² H	Cl ₂	Br ₂	HCl	HBr
T_v [K]	6 220	4 390	5 380	808	463	4 230	3 790

FIN DE LA PARTIE IV

FIN DE L'ÉPREUVE