

Deuxième problème : Chimie structurale, le baryum

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
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
$E^\circ(M^{2+}/M)$ 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 10²³ mol⁻¹

6- Quelles sont les charges respectives des ions les plus stables du baryum et de l'oxygène ? (Justifiez votre réponse). BaO respecte-t-il la règle 1 ?

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 ± 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 $\frac{r_O}{R} = \sqrt{2} - 1 \approx 0,41$.

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 $\frac{r_T}{R} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0,23$

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

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.

