- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties de l'épreuve sont relativement indépendantes entre elles.*

Le baryum

Le baryum (du grec barys, lourd), de symbole ^{137}Ba, est un métal doux blanc argenté. On le trouve dans la nature sous la forme de barytine, sulfate de baryum ($BaSO_4$). La barytine, isolée et étudiée par le suédois SCHEELE en 1779, est largement utilisée dans différents secteurs industriels pour ses propriétés particulières : densité élevée, grande stabilité chimique, blancheur et faible abrasivité. Son usage principal est comme additif de forte densité pour les boues de forage dans l'industrie pétrolière (85 % de la consommation mondiale), mais on l'emploie aussi dans l'industrie chimique pour la production de dérivés du baryum (carbonate de baryum, chlorure, oxyde) et comme charge minérale (papier, peintures, plastiques, ...).

La production mondiale est largement dominée par la Chine, l'Inde, les USA et le Maroc.

Données :

– Masse molaire M_m en $g.mol^{-1}$:

Espèce	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	Oxygène	Soufre	Baryum	Titane
M_m	95,3	111,1	158,6	208,3	16,00	32,07	137,34	47,9

– Données thermodynamiques à $T_0 = 25\ °C$ sous $P^0 = 1\ bar$:

	$BaCO_{3(s)}$	$BaO_{(s)}$	$CO_{2(g)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$ en $kJ.mol^{-1}$	–1216,7	–553,7	–393,5
Entropie standard S_m^0 en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	112,2	70,4	213,7

– Constante d'AVOGADRO : $N_A = 6,02.10^{23}\ mol^{-1}$.

– Constante des gaz parfaits : $R = 8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

– Pression de référence : $P^0 = 1\ bar = 10^5\ Pa$.

– Concentration de référence : $C^0 = 1 mol.L^{-1}$.

– Les gaz seront considérés parfaits et les solutions aqueuses diluées.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1896 - Wadifa Info - page 1/6

– L'acide sulfurique se comporte en phase aqueuse comme un diacide. Sa première acidité est forte. Sa seconde acidité a pour constante d'équilibre $K_a = 10^{-2}$.

L'épreuve est composée de deux parties indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

La partie 1 est notée sur ***4 points***, la partie 2 sur ***16 points***.

Partie 1

Structure de type pérovskite

Le titanate de baryum, de formule $Ba_xTi_yO_z$, possède une polarisation permanente en l'absence de tout champ électrique appliqué. C'est le phénomène de la ferroélectricité découvert par SEIGNETTE en 1672. Ce corps permet de fabriquer des ***électrets*** qui sont l'analogue électrique des aimants. L'effet est utilisé dans certains microphones qui délivrent un signal sans nécessiter une alimentation électrique. Pour des températures supérieures à $120°C$, le titanate de baryum est un solide ionique qui cristallise dans une structure de type pérovskite (du nom du minéralogiste russe L.A. PEROWSKI (1792-1856)). Dans une maille cubique élémentaire de cette structure, les ions baryum Ba^{2+} occupent les sommets du cube, les ions oxydes O^{2-} occupent les centres des faces du cube et un ion titane Ti^{n+} occupe le centre du cube (n est un entier).

1. Représenter la maille cubique élémentaire du titanate de baryum.

2. Combien d'ions de chaque type y a-t-il par maille ? En déduire la formule brute du titanate de baryum.

3. Vérifier l'électroneutralité électrique de la maille cubique décrite. En déduire la valeur de n.

4. Quel est le polyèdre de coordination formé par les ions O^{2-} autour de l'ion titane ? En déduire la coordinence du titane par rapport à l'oxygène.

5. La masse volumique du titanate de baryum est $\rho = 6,02 g.cm^{-3}$. Calculer le paramètre de maille a du solide.

Partie 2

1. L'atome de baryum

Le baryum est situé dans la sixième ligne du tableau périodique, en deuxième colonne.

1.1. Pourquoi ne trouve-t-on pas le baryum dans la nature sous la forme d'élément natif ?

1.2. À partir des coordonnées du baryum dans le tableau périodique, déterminer, en justifiant clairement la démarche, la configuration

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1896 - Wadifa Info - page 2/6

électronique de cet atome dans son état fondamental. En déduire son numéro atomique.

1.3. Expliquer la formation de l'ion monoatomique Ba^{2+}.

1.4. On connaît actuellement six éléments appartenant à la famille du baryum qui sont (classés par ordre croissant de leur numéro atomique) : béryllium, magnésium, calcium, strontium, baryum et radium.

1.4.1. Comment appelle-t-on les éléments de cette famille ? Justifier cette appellation.

1.4.2. Comment varient le rayon métallique, le rayon ionique des cations M^{2+}, le potentiel standard du couple rédox M^{2+}/M et l'énergie de première ionisation des éléments de cette famille en fonction du numéro atomique. Justifier la réponse.

2. Solubilité de la barytine

Le sulfate de baryum est un sel peu soluble dans l'eau. Dans $1L$ d'eau pure, à la température $25°C$, on introduit $7,624g$ de chlorure de magnésium, $6,666g$ de chlorure de calcium, $6,344g$ de chlorure de strontium et $4,166g$ de chlorure de baryum $BaCl_2$. La solution n'est pas saturée. On y ajoute alors progressivement une solution d'acide sulfurique à $1mol.L^{-1}$. On donne $pSO_4 = -\log\left[SO_4^{2-}\right]$ au début d'apparition de chaque précipité :

Précipité	$MgSO_4$	$CaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$
pSO_4	1,2	3,4	5,3	8,2

2.1. Donner l'équation bilan de la réaction associée à la constante de solubilité K_s de $M'SO_4$ dans l'eau pure ($M' = Ba$; Sr ; Ca ; Mg). Exprimer $pK_S = -\log K_S$ en fonction de pSO_4 et de la concentration $\left[M'^{2+}\right]$. Calculer les produits de solubilité de ces précipités. Dans quel ordre apparaissent-ils ?

2.2. Calculer la solubilité massique en $g.L^{-1}$ du sulfate de baryum dans l'eau pure.

2.3. Calculer le volume v_1 d'acide sulfurique faisant apparaitre le précipité $BaSO_4$. On montre que les volumes d'acide sulfurique faisant apparaitre les précipités $SrSO_4$; $CaSO_4$; $MgSO_4$ sont respectivement $v_2 = 20mL$, $v_3 = 59,5mL$ et $v_4 = 119,1mL$. Quelle(s) conclusion(s) peut-on faire ?

2.4. Calculer la concentration des ions baryum lorsque le sulfate de strontium commence à précipiter. Commenter.

2.5. Quelle est l'application pratique de ces précipitations successives ?

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1896 - Wadifa Info - page 3/6

3. Décomposition du carbonate de baryum

Le baryum est également présent, mais en moindre quantité, sous forme de withérite, qui est un carbonate de baryum, $BaCO_3$. Il est utilisé comme rodenticide ainsi que dans la préparation des briques, de la glaçure et du ciment.

On étudie dans cette partie la décomposition du carbonate de baryum modélisée par la réaction d'équation-bilan :

$$BaCO_{3(s)} \rightleftharpoons BaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

3.1. Combien de paramètres intensifs est-il nécessaire de fixer pour atteindre et décrire un état d'équilibre chimique du système ? Justifier la réponse.

3.2. Comment évolue cet équilibre lors d'une diminution de la pression du système à température et composition constantes ?

3.3. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de cet équilibre à $25°C$. Commenter le signe de $\Delta_r S^0$.

3.4. Quelle est l'influence d'une augmentation de la température sur l'équilibre précédent ? La décomposition du carbonate de baryum est réalisée à $900K$, dans un four chauffé au gaz naturel. Justifier le choix de cette température.

3.5. Comment se comporte l'équilibre si on élimine CO_2 au fur et à mesure de sa formation ?

3.6. Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de la réaction de décomposition du carbonate de baryum à $25°C$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K^0 à cette température.

3.7. Donner l'expression littérale de la constante thermodynamique $K^0(T)$ associée à cet équilibre chimique. En déduire la valeur de la pression $P(CO_2)$ du dioxyde de carbone à l'équilibre à $25°C$.

3.8. La proportion du dioxyde de carbone dans l'air est en moyenne de $3,3.10^{-2}$ % en quantité de matière.

3.8.1. Calculer la pression partielle en dioxyde de carbone dans l'air à $25°C$ et sous $1bar$.

3.8.2. Calculer dans ces conditions l'enthalpie libre $\Delta_r G$ de la réaction. Conclure sur la stabilité du carbonate de baryum.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1896 - Wadifa Info - page 4/6

4. Dosage des ions baryum dans une eau de lavage

Le rejet des sels de baryum dans les eaux est limité à cause de leur toxicité. La norme actuelle en ions baryum est $\left[Ba^{2+}\right]_l = 100\mu g.L^{-1}$ et celle en ions sulfate est $\left[SO_4^{2-}\right]_l = 250 mg.L^{-1}$. Dans un site utilisant du baryum (sous forme carbonate), le matériel de production est lavé avec de l'eau provenant du réseau urbain et, respectant la législation, est chargé à $200 mg.L^{-1}$ de SO_4^{2-}. Les eaux de lavage, chargées en ions baryum, sont récupérées. Ces ions sont dosés à l'aide d'une solution contenant des ions sulfate. On prélève le volume V_b des eaux de lavage de concentration C_b en ions Ba^{2+} que l'on dose par une solution de sulfate de sodium de concentration molaire C_s. Le dosage est suivi par mesure de la conductivité de la solution titrée contenue dans le bécher en fonction du volume V_s versé de la solution titrante.

4.1. Calculer la solubilité massique en $g.L^{-1}$ de sulfate de baryum dans l'eau pure. Que devient cette solubilité si l'on dissout dans une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) ; $0,100 mol.L^{-1}$?

4.2. Donner le schéma légendé du montage expérimental pour réaliser le dosage.

4.3. Écrire l'équation bilan de la réaction support du dosage. Que vaut sa constante d'équilibre ? Conclure.

4.4. Exprimer la concentration molaire C_b en baryum des eaux de lavage.

4.5. Les eaux de lavage récupérées sont chargées en ions Ba^{2+} à hauteur de $300 mg.L^{-1}$.

4.5.1. Justifier que l'on doit ajouter du sulfate de sodium aux eaux de lavage pour précipiter le sulfate de baryum et ainsi atteindre le seuil limite fixé par la législation.

4.5.2. Quelle masse de sulfate de sodium doit-on ajouter par litre d'eau de lavage pour précipiter le sulfate de baryum et ainsi atteindre le seuil limite fixé par la législation ?

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1896 - Wadifa Info - page 5/6

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

Le sujet suivant à préparer — **النموذج التالي للتحضير**

نموذج مباراة ولوج سلك التكوين الأساسي - المدرسة الوطنية العليا للإدارة - دورة 26 نونبر 2016 -

Modèle de concours d'accès au cycle de formation initiale – École Nationale Supérieure de l'Administration – 26 novembre

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/640

Chaîne WhatsApp — **قناة واتساب**

المباريات الجديدة والنتائج كل يوم

Nouveaux concours et résultats chaque jour

wadifa-info.com/wa

Chaîne YouTube — **قناة يوتيوب**

امتحانات تجريبية بالتصحيح، بالدارجة

Examens blancs corrigés, expliqués en darija

youtube.com/@wadifainfo

Envoyer à un ami — **أرسل النموذج لصديق**

شارك هذا النموذج على واتساب مع من يحضّر معك

Partagez ce sujet sur WhatsApp

wa.me