

DS n°1 SOLUTIONS AQUEUSES – CRISTALLOGRAPHIE

Calculatrice non autorisée

Critères de présentation de la copie

Critères	Indicateurs
Lisibilité de l'écriture	L'écriture ne ralentit pas la lecture.
Respect de la langue	La copie ne comporte pas de fautes d'orthographe ni de grammaire.
Clarté de l'expression	La pensée du candidat est compréhensible à la première lecture.
Propreté de la copie	La copie ne comporte que peu de ratures, réalisées avec soin et les parties qui ne doivent pas être prises en compte par le correcteur sont clairement et proprement barrées.
Identification des questions	Les différentes parties du sujet sont bien identifiées et les réponses sont numérotées avec le numéro de la question.
Mise en évidence des résultats	Les résultats littéraux et numériques sont clairement mis en évidence.

Nombre de critères non atteints	Effet sur la note finale sur 20
0	aucun
1	– 0,5
2	– 1
3	– 1,5
4	– 2
5	– 2,5
6	– 3

Problème n°1 : Autour de l'éthanol (E3A PC 2025)

L'alcool contenu dans les boissons est l'éthanol, C_2H_5OH . Il n'est pas transformé dans le tube digestif et passe dans le sang très rapidement après l'ingestion. La concentration maximale dans le sang, appelée alcoolémie, est atteinte en une demi-heure lorsqu'on est à jeun et en une heure quand on mange. Plus soluble dans l'eau que dans les graisses, l'alcool se répand dans l'organisme par la circulation sanguine et se concentre au niveau du cerveau, du foie, du cœur, des reins et des muscles. Si 5 % de l'alcool contenu dans le sang sont évacués par la sueur, les urines et l'air expiré, c'est dans le foie que la majeure partie (95 % de la quantité ingérée) est éliminée à une vitesse moyenne de 0,17 g par litre de sang et par heure. La métabolisation de l'éthanol dans le foie est principalement assurée par deux enzymes : l'alcool déshydrogénase (ADH) intervient dans la conversion de l'éthanol en éthanal, qui est ensuite transformé en acétate par l'aldéhyde déshydrogénase (ALDH).

D'après L. Valade ; J.-L. Pellegatta et P. Fau, « L'éthylotest », L'actualité chimique, n°367 – 368, octobre-novembre 2012, p. 90-93.

Partie I – Dosage de l'éthanol dans le sang

La vérification de la concentration en éthanol dans le sang, en cas de dépistage positif, peut se faire à l'aide de la méthode de Cordebard. C'est la méthode officielle la plus ancienne (1955).

La limite légale en conduite est de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'alcool dans le sang (pour les personnes n'ayant plus un permis probatoire).

Document 1 – Protocole du dosage adapté de la méthode de Cordebard

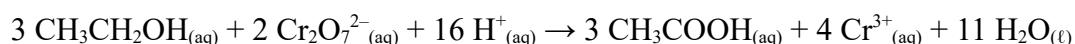
On prélève un volume $V_{\text{sang}} = 10,00 \text{ mL}$ de sang que l'on dissout dans une solution d'acide picrique (action défécante et antimousse). On distille et on récupère un volume $V_{\text{distillat}} = 50,00 \text{ mL}$ de distillat contenant la totalité de l'éthanol initial.

Dans un erlenmeyer, on introduit des volumes $V_1 = 20,00 \text{ mL}$ de distillat et $V_2 = 10,00 \text{ mL}$ d'une solution nitrochromique (cette solution est un mélange d'acide nitrique (H^+ , NO_3^-) et de dichromate de potassium ($2 K^+$, $Cr_2O_7^{2-}$) de concentration en quantité de matière $C_2 = 1,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions dichromate. On bouche l'erlenmeyer et on laisse la réaction se dérouler 10 min.

On ajoute un volume $V_3 = 10,0 \text{ mL}$ d'iodure de potassium à 10 % en masse, telle que les ions iodure I^- soient en excès.

On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium ($2 Na^+$, $S_2O_3^{2-}$) de concentration en quantité de matière $C = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le volume versé pour atteindre l'équivalence est $V_{\text{éq}} = 15,0 \text{ mL}$.

L'équation de la réaction, supposée totale, entre les ions dichromate (qui sont en excès) et l'éthanol est la suivante :



Q1. Déterminer, à l'aide de l'équation de la réaction, la relation entre la quantité de matière d'éthanol $n_{\text{éth}}$ contenu dans la prise d'essai et la quantité de matière d'ions dichromate n_{dich} ayant réagi avec l'éthanol.

Q2. Écrire les deux autres équations de réaction (supposées totales) intervenant au cours du dosage, à savoir :

- la réaction entre les ions iodure et les ions dichromate (restants) ;
- la réaction entre le diiode et les ions thiosulfate.

Q3. Montrer que la réaction entre le diiode et les ions thiosulfate est quantitative à $T = 298 \text{ K}$.

Q4. Établir la relation entre la quantité de matière d'ions dichromate restants $n_{\text{dich},r}$ et la quantité de matière d'ions thiosulfate n_{thio} introduits à l'équivalence.

Q5. Dédurre des questions précédentes l'expression de la concentration en éthanol du distillat $C_{\text{distillat}}$ en fonction de C , C_2 , V_1 , V_2 et $V_{\text{éq}}$.

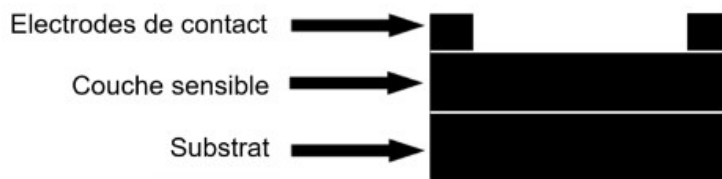
Q6. Calculer la valeur de la concentration en masse en éthanol dans le sang C_{sang} . Commenter la valeur obtenue.

Partie II – Utilisation d'un capteur électrochimique à base d'étain

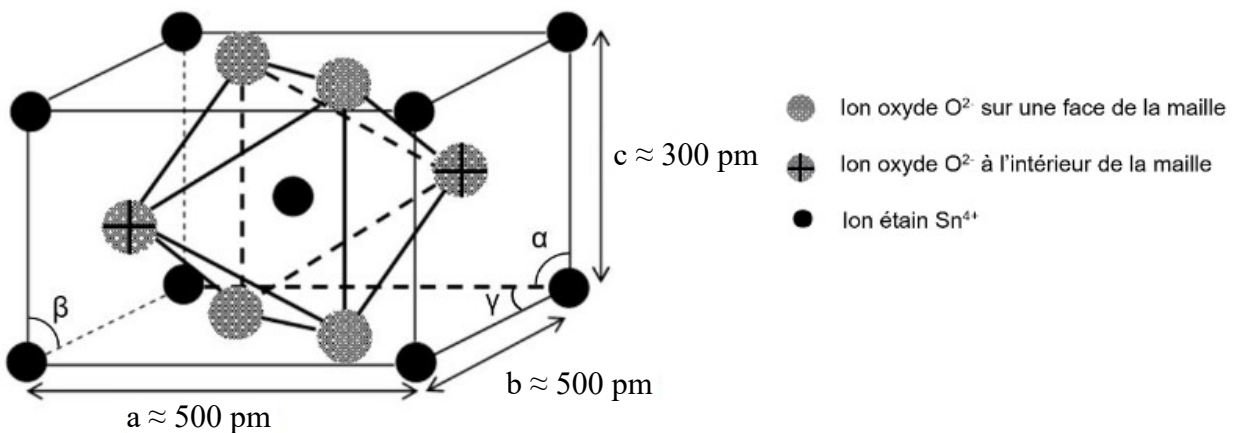
Contrairement à l'éthylotest à usage unique, les éthylomètres électroniques sont réutilisables et fournissent une information quantitative. Ils utilisent plusieurs types de capteurs : des capteurs électrochimiques, à semiconducteurs (utilisation d'oxydes métalliques), ou à détection par infrarouge. On s'intéresse dans cette partie aux capteurs à semi-conducteurs.

Document 2 – Présentation des capteurs à oxydes métalliques (MOX)

De manière très générale, un capteur de gaz MOX est constitué d'une couche sensible déposée sur un substrat et sur laquelle sont déposées des électrodes de contact :



La couche sensible est à base d'oxyde métallique. Le plus couramment utilisé est le dioxyde d'étain dont la maille élémentaire est représentée ci-dessous :



Valeurs des angles : $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Lorsqu'un capteur de gaz MOX est placé dans un environnement gazeux, un phénomène d'adsorption des molécules de gaz a lieu à la surface de la couche métallique. Cette adsorption conduit à des interactions entre le gaz et la couche sensible, ce qui se traduit par des échanges d'électrons et provoque par la suite des modifications de la résistance de la couche.

Q7. À l'aide de la maille fournie dans le document 2 déterminer la formule brute du MOX utilisé dans le capteur. est en accord avec la formule chimique du dioxyde d'étain SnO_2 .

Q8. Déterminer la coordinence de l'ion Sn^{4+} .

Q9. Calculer la masse volumique du dioxyde d'étain.

Données :

Masses molaires :

hydrogène : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

carbone : $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

oxygène : $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

dioxyde d'étain : $M \approx 150 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Potentiels standard (à 298 K) à pH = 0 :

$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})} : E^\circ_1 = 0,04 \text{ V}$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} / \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} : E^\circ_2 = 1,33 \text{ V}$

$\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^{-}_{(\text{aq})} : E^\circ_3 = 0,64 \text{ V}$

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} : E^\circ_4 = 0,10 \text{ V}$

Constante d'Avogadro : $N_A \approx 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

à 298 K : $\frac{R \times T}{F} \ln(x) \approx 0,06 \log(x)$

Problème n°2 : Réagir ou pas au manque de nutriments (Agro-Véto BCPST 2025)

L'élément azote est présent dans la composition des acides aminés indispensables au développement des végétaux. Pour assurer leur croissance, les végétaux ont développé plusieurs stratégies :

- assimiler l'élément azote du sol sous forme d'ions nitrate NO_3^- ou d'ions ammonium NH_4^+ ;
- assimiler l'élément azote de l'air avec le diazote N_2 atmosphérique ;
- assimiler l'élément azote en ingérant des protéines animales. Les plantes carnivores ont adapté cette stratégie.

Lorsque l'homme cultive de manière intensive les végétaux, le sol ne peut plus fournir assez d'élément azote pour une croissance efficace. Un apport d'engrais (apport extérieur de nutriments) est alors nécessaire. Dans cette partie, le sol est assimilé au complexe argilo-humique qui présente en surface des groupements chargés.

A. Espèces chimiques utilisées dans les engrais

L'élément azote sous forme d'ions nitrate NO_3^- est directement assimilable par les végétaux (effet rapide). Cependant, les ions nitrate NO_3^- sont facilement lessivés par les eaux de pluie car les complexes argilo-humiques ne les retiennent pas. À l'inverse, si l'élément azote est sous forme d'ions ammonium NH_4^+ , il peut être stocké dans le sol.

Q1. À l'aide des observations précédentes, formuler une hypothèse sur la charge en surface du complexe argilo-humique.

Q2. Établir le schéma de Lewis des ions ammonium NH_4^+ et nitrate NO_3^- .

Q3. En déduire la géométrie autour de l'atome d'azote pour les ions ammonium NH_4^+ et nitrate NO_3^- .

Le schéma de Lewis des ions nitrite NO_2^- est donné figure 1.

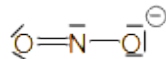


Figure 1 – Schéma de Lewis des ions nitrite

Q4. Expliquer pourquoi dans l'ion nitrate NO_3^- , une unique longueur de liaison N-O est observée. Classer les longueurs de liaison N-O dans les entités suivantes : NO_2^- et NO_3^- . Justifier la réponse.

Pour doser les ions nitrate NO_3^- présents dans un engrais, une solution d'ions Fe^{2+} peut être utilisée. Afin de comprendre l'action des ions Fe^{2+} sur les ions nitrate NO_3^- , une étude des diagrammes E-pH des deux éléments azote et fer est nécessaire.

B. Étude des diagrammes E-pH de l'élément azote et de l'élément fer

Un ensemble de diagrammes E-pH nécessaires à la résolution de cette partie figure dans les données :

- le diagramme E-pH de l'élément azote pour une concentration totale en espèces azotées dissoutes égale à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour une pression partielle $p_{\text{NO}} = 1 \text{ bar}$;
- le diagramme E-pH de l'élément fer à compléter pour une concentration totale en espèces dissoutes égale à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- les deux diagrammes E-pH superposés.

Le diagramme E-pH de l'élément fer comporte des zones repérées par les lettres **A** à **E**. Les espèces à considérer sont : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ et $\text{Fe}(\text{s})$.

Q5. Attribuer à chaque espèce un domaine (de **A** à **E**) sur le diagramme E-pH du fer. Justifier la réponse.

Q6. À l'aide du diagramme E-pH de l'élément azote, exprimer le potentiel standard E°_1 du couple $\text{NO}_3^- (\text{aq}) / \text{NO}(\text{g})$ en fonction de la concentration de trace $c_{\text{tracé}}$. Détailler la méthode utilisée. Calculer la valeur numérique de E°_1 .

C. Dosage des ions nitrate dans un engrais solide

Cette partie s'intéresse à la détermination de la composition d'un engrais solide riche en éléments azote et soufre. Cet engrais contient entre autres du nitrate d'ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ et du sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$.

Une solution d'engrais notée S_0 est réalisée en ajoutant une masse m_0 de 0,200 g d'engrais solide dans un volume V_0 de 100 mL d'eau. Un titrage indirect permet de quantifier les ions nitrate NO_3^- .

Protocole de titrage indirect :

Étape 1 : introduire dans un erlenmeyer un volume V_1 égal à 10,0 mL de solution S_0 ;

Étape 2 : introduire une masse m_1 précise de 400 mg de sel de Mohr contenant des ions Fe^{2+} . La masse m_1 choisie est telle que les ions Fe^{2+} sont en excès par rapport aux ions NO_3^- . Sous hotte, ajouter environ 10 mL d'acide sulfurique concentré ;

Étape 3 : porter le mélange à ébullition sous agitation pendant cinq minutes ;

Étape 4 : une fois la solution refroidie, titrer le contenu de l'erlenmeyer par une solution de permanganate de potassium de concentration en quantité de matière $C(\text{MnO}_4^-)$ égale à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à un changement de couleur. Le volume versé à l'équivalence V_E est égal à 13,0 mL.

Q7. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation se produisant à l'étape 2. Justifier, à l'aide des diagrammes E-pH, que la transformation est spontanée.

Pour la suite, la transformation mise en jeu à l'étape 2 est considérée comme quantitative.

Q8. Écrire l'équation de la réaction support du titrage des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^- (étape 4).

Q9. Retrouver, par un raisonnement thermodynamique, l'expression de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre K° associée à cette réaction en fonction des potentiels standard des deux couples impliqués. Calculer la valeur numérique associée. Conclure.

Q10. En détaillant le raisonnement, établir que la concentration en quantité de matière $C(\text{NO}_3^-)$ des ions nitrate NO_3^- présents dans la solution S_0 est environ égale $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La fraction en masse $w(\text{N}, \text{NO}_3^-)$ d'élément azote N sous la forme d'ions NO_3^- dans l'engrais solide se définit comme le rapport entre la masse d'élément azote apporté par les ions NO_3^- et la masse d'engrais.

Q11. Établir l'expression de la fraction en masse $w(\text{N}, \text{NO}_3^-)$ d'élément azote N sous forme d'ions nitrate NO_3^- dans l'engrais solide. Calculer la valeur numérique.

Une autre expérience a permis de déterminer que la concentration en quantité de matière en ions sulfate SO_4^{2-} de la solution S_0 est égale à $7,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La fraction en masse $w(\text{S}, \text{SO}_4^{2-})$ en élément soufre (sous forme uniquement d'ions sulfate SO_4^{2-}) dans l'engrais est égale à 11,8 %.

Q12. Sachant que l'élément azote sous forme d'ions ammonium NH_4^+ est amené dans l'engrais à la fois par les espèces NH_4NO_3 et $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$, établir l'expression de la fraction en masse $w(\text{N}, \text{NH}_4^+)$ d'élément azote N sous forme d'ions ammonium NH_4^+ dans l'engrais solide. Calculer la valeur numérique.

Un agriculteur estime qu'un hectare de plants de colza nécessite un apport d'engrais d'environ 280 kg d'élément azote et 50 kg d'élément soufre par an. Une recommandation usuelle pour un hectare de plants de colza est d'épandre une masse m d'engrais égale à 1 tonne.

Q13. Avec un épandage de 1 t d'engrais, discuter si un élément est apporté en excès par rapport aux besoins estimés par l'agriculteur. Déterminer si la (ou les) espèce(s) chimique(s) contenant l'élément en excès est (ou sont) lessivée(s) ou stockée(s) dans le sol.

Données :

Masses molaires atomiques M et numéros atomiques Z :

élément	H	C	N	O	S
$M (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	1	12	14	16	32
Z	1	6	7	8	16

Masse molaire moléculaire M :

$$M(\text{sel de Mohr}) = M(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx 400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Approximation à } 298 \text{ K} : R \cdot T \cdot \ln(10) / F \approx 0,06 \text{ V}$$

Potentiels standard à 298 K et à pH = 0 :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) \approx 0,8 \text{ V} ; E^\circ(\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})) \approx 1,5 \text{ V}$$

Diagrammes E-pH : par convention, sur chaque diagramme, il y a égalité des concentrations en espèces dissoutes à la frontière.

Diagramme E-pH de l'élément azote, pour une concentration totale en espèces azotées $c_{\text{tracé}}$ dissoutes égale à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et pour une pression partielle $p_{\text{NO}} = 1 \text{ bar}$.

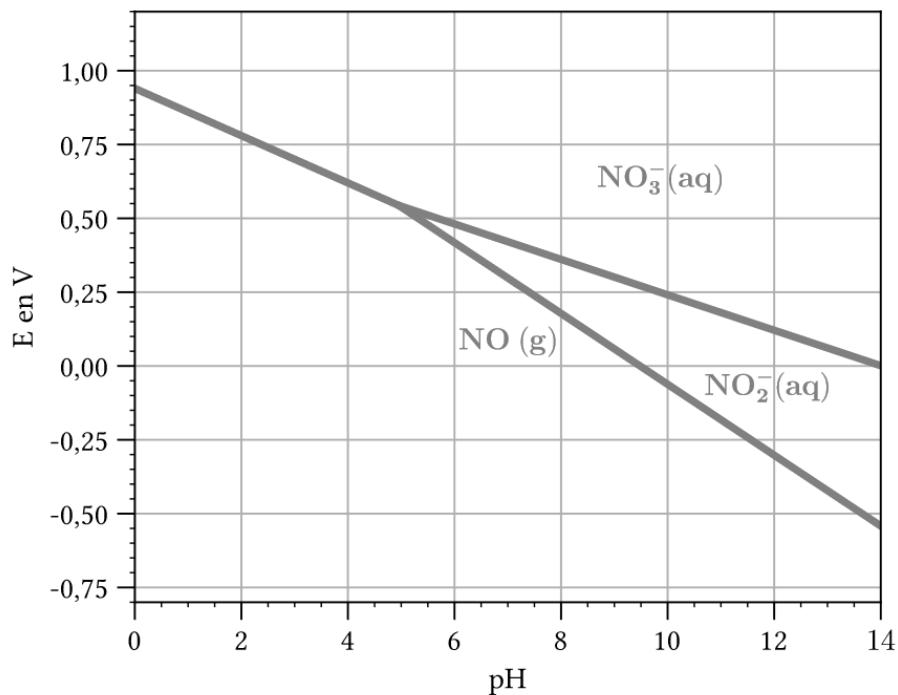
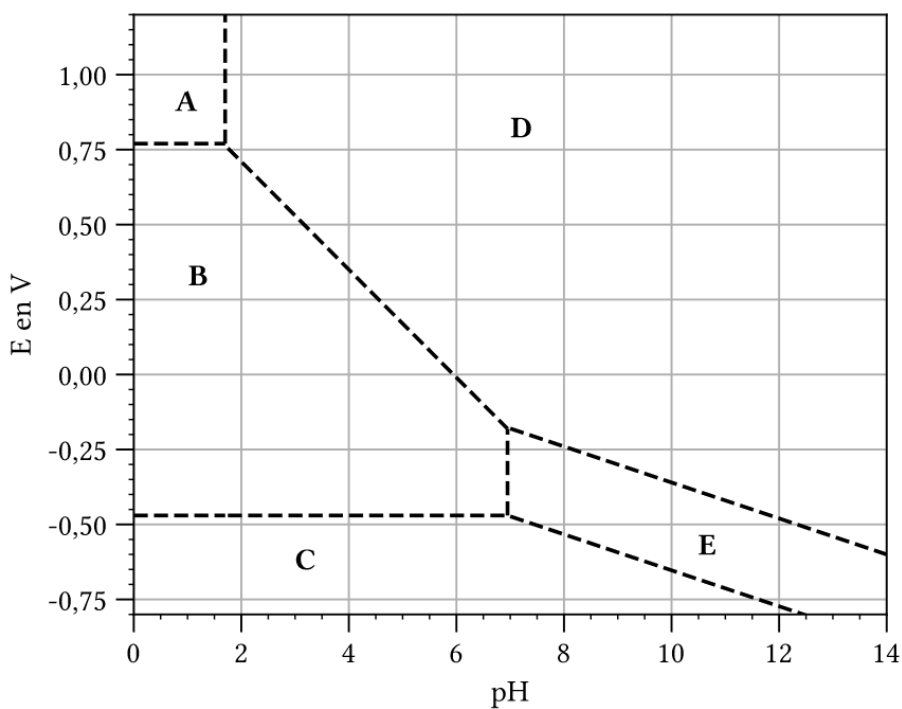
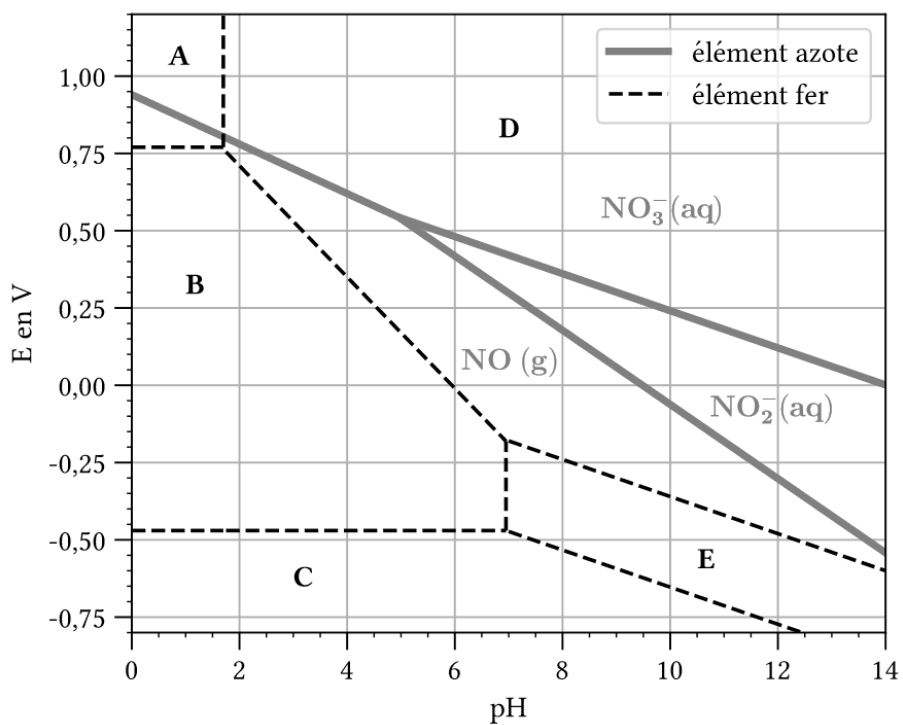


Diagramme E-pH de l'élément fer, pour une concentration totale en espèces de fer $c_{\text{tracé}}$ dissoutes égale à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Superposition des diagrammes E-pH de l'élément fer ($c_{\text{tracé}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et de l'élément azote ($c_{\text{tracé}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).



Problème n°3 : Impact de la carbonatation d'un béton sur son intégrité structurale (CCINP PC modélisation 2025)

Partie I – Acidification du milieu

Cette première partie aborde la dissolution du dioxyde de carbone de l'air ambiant dans le béton. Pour ce faire, l'étude sera divisée en deux sous parties. Tout d'abord, la dissolution du CO₂ dans la solution dite interstitielle sera caractérisée afin d'estimer le risque de carbonatation du béton. La réaction de cette solution avec la portlandite, principe actif du ciment, sera ensuite étudiée afin de déterminer la valeur du pH de la solution.

I.1 – Risque de carbonatation à l'air ambiant

Dans la suite de ce sujet, la carbonatation d'une dalle en béton armé de 20 cm d'épaisseur (figure 1) sera analysée et décrite. Le béton étant un milieu poreux, de l'eau prend place dans les pores et dans les interstices du béton. Cette eau sera désignée par liquide interstitiel dans la suite du sujet. On supposera que le géotextile sur lequel repose la dalle empêche tout échange d'énergie ou de matière avec le support de la dalle ou du géotextile (figure 1).

Dans cette sous-partie, la réaction de la dalle avec l'air ambiant, de température $T_{air} = 25\text{ °C}$ et de pression $p_{air} = 1\text{ bar}$, est étudiée. La table 1 rappelle la composition de l'air et indique la fraction molaire de chaque composé. La concentration standard et la pression standard valent respectivement $c^\circ = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $p^\circ = 1\text{ bar}$.

Composant	CO ₂	O ₂	N ₂	Autres gaz
Fraction molaire en phase gazeuse	0,04 %	21 %	78 %	0,96 %

Table 1 – Composition de l'air

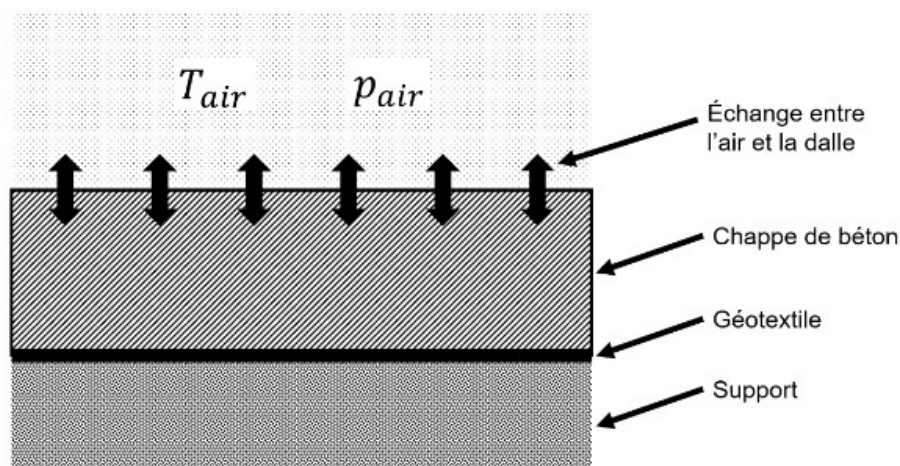


Figure 1 – Schématisation du problème

Q1. Exprimer la pression partielle en dioxyde de carbone $p(\text{CO}_2)$ en fonction de sa fraction molaire dans l'air $x(\text{CO}_2)$ et de la pression atmosphérique p_{air} .

Q2. Donner l'équation de dissolution du $\text{CO}_2(\text{g})$ dans l'eau en $\text{CO}_2(\text{aq})$. On note K_d la constante de cette équation. En déduire une relation entre la concentration en $\text{CO}_2(\text{aq})$, notée $[\text{CO}_2(\text{aq})]$, la pression partielle $p(\text{CO}_2)$, K_d , p° et c° .

La loi de Henry stipule : « À température constante et à saturation, la pression partielle dans la phase vapeur d'un soluté volatile est proportionnelle à la concentration molaire de ce corps dans la solution liquide ».

Q3a. Donner l'équation d'hydratation du dioxyde de carbone dissous $\text{CO}_2(\text{aq})$ en acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$. On note K_{hyd} la constante de cette équation.

Q3b. En déduire une relation entre la concentration en acide carbonique notée $[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]$, K_{hyd} et $[\text{CO}_2(\text{aq})]$.

Q3c. Exprimer la constante de Henry H telle que $[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = H \times p(\text{CO}_2)$ en fonction de K_{hyd} , K_d , p° et de c° .

Q4. En déduire l'expression de $[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]$ en fonction de $x(\text{CO}_2)$, p_{air} et de H .

Q5. Rappeler les équations des réactions acide-base permettant la formation du $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ à partir du diacide $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ en milieu basique.

Q6. Donner les expressions des constantes d'équilibre K_1 et K_2 associées respectivement à la réaction ayant le $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ comme réactif et la réaction ayant le $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ comme produit.

Q7. Donner le tracé du diagramme de prédominance du diacide $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ en fonction du pH. On donne $\text{p}K_{\text{a}1} = 6,4$ et $\text{p}K_{\text{a}2} = 10,3$.

Q8. Rappeler l'équation d'autoprotolyse de l'eau et donner l'expression de sa constante d'équilibre K_E .

Le ciment est un composé minéral dérivant de la chaux vive obtenu par la calcination du calcaire. L'hydratation de l'oxyde de calcium permet la synthèse du principe actif du ciment : l'hydroxyde de calcium solide, également nommé portlandite et de formule chimique $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Q9. Donner l'équation de réaction de dissolution de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$. En déduire l'expression du produit de solubilité de cette réaction, noté K_p .

Q10. Les ions calcium ainsi libérés dans la réaction précédente précipitent avec les ions carbonates $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ pour former du carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Donner l'équation de précipitation du carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Donner l'expression du produit de solubilité du carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$, noté K_c .

Q11. Déduire des **Q6**, **Q9** et **Q10** une expression de la concentration en $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ en fonction de K_1 , K_2 , K_c et de K_p . On donne $\log K_1 = 7,6$, $\log K_2 = 3,7$, $\log K_p = -5$ et $\log K_c = -8,4$. Donner la valeur de l'application numérique (on indique que $10^{-0,7} = 0,2$).

Il y aura risque de carbonatation si $x(\text{CO}_2) \ll 0,04 \%$. On donne $H = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.

Q12. En déduire la valeur de $x(\text{CO}_2)$. Y a-t-il risque de carbonatation à l'air ambiant ? Pourquoi ?

I.2 – Calcul du pH dans la solution interstitielle

Dans cette sous-partie, le pH de la solution interstitielle sera déterminé. On rappelle la condition d'électroneutralité dans la solution interstitielle :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (1)$$

Q13. En utilisant les expressions des différentes constantes d'équilibre et l'équation (1), montrer que la concentration en OH^- est régie par l'équation (2).

$$f([\text{OH}^-]) = \frac{2K_p}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{K_E}{[\text{OH}^-]} - \frac{2K_c}{K_p}[\text{OH}^-]^2 - \frac{K_c}{K_2K_p}[\text{OH}^-] - [\text{OH}^-] = 0 \quad (2)$$

La résolution de cette équation étant difficile analytiquement, il est nécessaire de développer un code Python pour en proposer une solution. Ce code proposera la solution de l'équation (2) par la méthode de Newton, dont l'annexe 2 rappelle les grandes lignes. On supposera que les différentes constantes ont déjà été définies dans le code principal.

Q14a. Donner en justifiant l'intervalle des valeurs de x considéré usuellement de la fonction f . Proposer une valeur initiale pour l'algorithme de Newton.

Q14b. Proposer alors une instruction définissant la variable `pH_depart`. Proposer une instruction permettant de calculer à partir de `pH_depart`, la variable `OH_depart` qui sera utilisée comme point de départ pour la méthode de Newton.

Q15a. Proposer une fonction `Fonction(x)` renvoyant l'image de x par la fonction f définie par l'équation (2).

Q15b. Déterminer l'expression de f' , dérivée de la fonction f .

Q15c. Proposer une fonction `Derive(x)` prenant en argument une variable x et renvoyant l'image de x par la fonction dérivée f' .

Q16. Proposer la fonction `Newton(g, dg, Pt, Er)` prenant en arguments une fonction g , sa dérivée dg , un point de départ Pt et une précision Er , définie auparavant. Cette fonction renvoie la solution de l'équation (2) par la méthode de Newton.

Q17. Proposer une instruction appelant les fonctions définies aux **Q15** et **Q16** et renvoyant la grandeur `OH_sol`, solution de l'équation (2).

On trouve `OH_sol = 10**(-1.6)`.

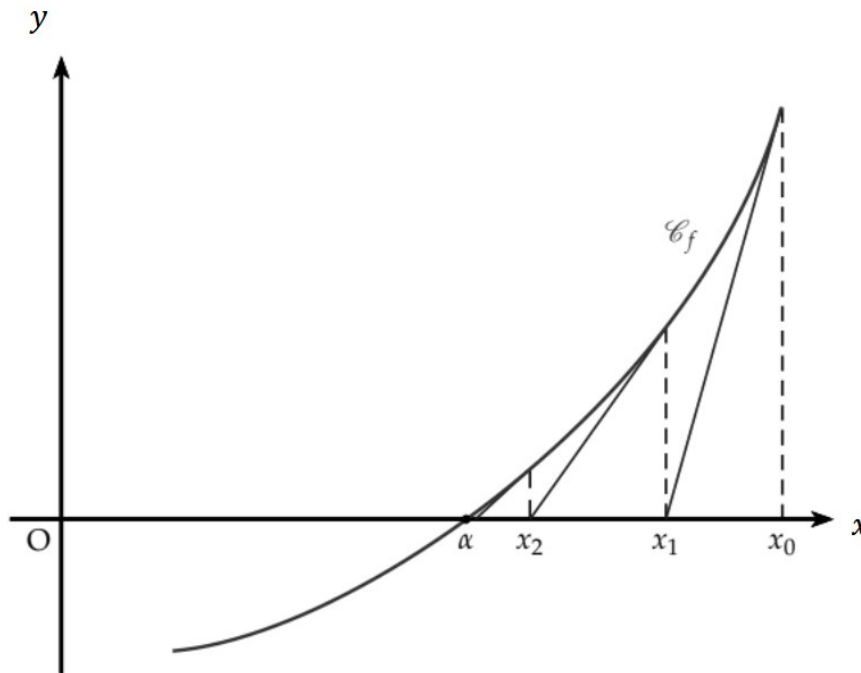
Q18. Déterminer le pH de la solution interstitielle. En déduire l'espèce prédominante pour le diacide H_2CO_3 .

Annexe 1 – L’algorithme de Newton

Présentation de la méthode :

L’algorithme de Newton est une méthode consistant à faire converger une suite $(x_n)_{n \in \mathbb{N}}$ vers la solution de l’équation $f(x) = 0$ dont on note C_f la courbe représentative. Cette méthode se décompose en plusieurs étapes.

- Initialisation de x_0 à une valeur quelconque.
- Calcul de x_1 à partir de la tangente à C_f en x_0 . Cette dernière intersecte l’axe des abscisses en x_1 .
- Calcul de x_{i+1} en fonction de x_i tant que la distance $|x_{i+1} - x_i|$ est supérieure à l’erreur souhaitée.



Formule de récurrence :

Par définition, x_{i+1} est l’abscisse du point d’intersection de la tangente C_f en x_i avec l’axe des abscisses. L’équation de la tangente est donc : $y = f'(x_i)(x - x_i) + f(x_i)$.

Cette tangente coupe l’axe des abscisses si : $y = 0$.

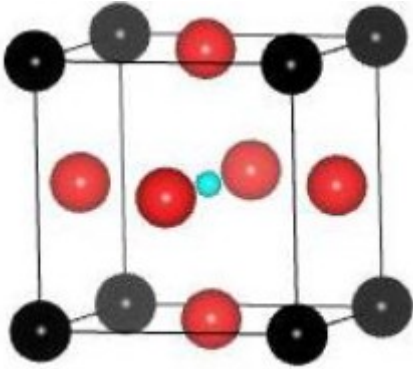
On a ainsi : $f'(x_i)(x_{i+1} - x_i) + f(x_i) = 0$.

Soit : $x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}$.

Problème n°4 : Céramique piézoélectrique (Agrégation Externe Spéciale option Physique 2024)

Les céramiques PZT adoptent une structure pérovskite de formule générale ABO_3 où A et B sont sous forme cationique (A^{2+} , B^{4+}) et associés à l'anion oxyde O^{2-} .

La figure 1 représente la maille de la structure pérovskite cubique.



boule noire A^{2+} (aux 8 sommets du cube)
boule bleue B^{4+} (au centre du cube)
boule rouge O^{2-} (aux centres des 6 faces du cube)

Figure 1. Structure pérovskite cubique.

Q1. Vérifier que le schéma de la maille (figure 1) est en accord avec la formule générale de la pérovskite (ABO_3). Définir le terme coordinence. Déterminer, pour la structure représentée sur la figure 1, la valeur de la coordinence d'un cation A^{2+} ainsi que celle d'un cation B^{4+} .

La piézoélectricité peut se définir comme une polarisation induite par une déformation mécanique dans les cristaux. La piézoélectricité trouve son origine dans une transition structurale permettant d'induire une polarisation macroscopique. La piézoélectricité apparaît dans les cristaux sans centre de symétrie (maille non centrosymétrique).

Le facteur de Goldschmidt (t) permet dans une toute première approche de prévoir une éventuelle transition de phase structurale.

Le facteur de Goldschmidt (t) est défini par la relation $t = \frac{r_A + r_O}{(r_B + r_O)\sqrt{2}}$, où r_A et r_B désignent respectivement les rayons des cations A^{2+} et B^{4+} et r_O le rayon de l'anion oxyde.

Q2. En considérant une structure pérovskite cubique parfaite (sphères dures empilées de manière compacte), déterminer la valeur du facteur de Goldschmidt (t).

Dans le cas de la structure cristalline du titanate de baryum ($BaTiO_3$), la valeur du facteur de Goldschmidt est légèrement supérieure à 1. On observe une distorsion de la structure cubique lors du refroidissement (figure 2). La maille devient quadratique (étirement selon la direction verticale ; $a = b = 0,398$ nm et $c = 0,403$ nm) et on note un léger déplacement du cation Ti^{4+} ainsi que des anions O^{2-} . L'ion Ti^{4+} se déplace de 0,006 nm verticalement vers le haut. Les ions oxyde se déplacent verticalement vers le bas : de 0,009 nm pour ceux des faces supérieure et inférieure et de 0,006 nm pour ceux des quatre faces latérales.

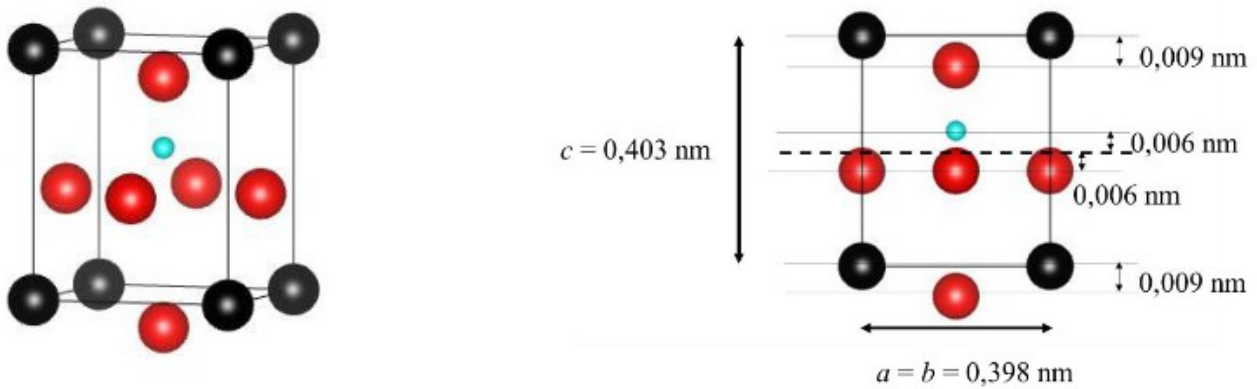


Figure 2. Structure pérovskite quadratique.

Q3. Montrer que, suite à cette distorsion, le barycentre des charges positives et le barycentre des charges négatives ne sont plus confondus.

Q4. Calculer le moment dipolaire (en debye) de la maille de titanate de baryum.

Données :

formule du barycentre de charges q_i à une cote z_i :
$$z = \frac{\sum_i z_i \cdot q_i}{\sum_i q_i}$$

formule du moment dipolaire μ créé par deux charges $+q$ et $-q$ distantes de d :
 $\mu = q \cdot d$ avec q en C et d en m

charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C

1 Debye : $1 \text{ D} = (10/3) \times 10^{-30}$ C·m