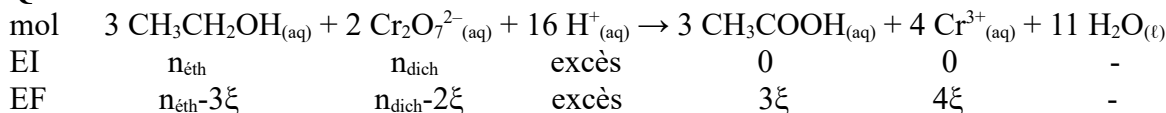


DS n°1 – CORRECTION
SOLUTIONS AQUEUSES – CRISTALLOGRAPHIE

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

Q1.



la réaction étant totale et les ions dichromate étant en excès, l'éthanol est le réactif limitant.

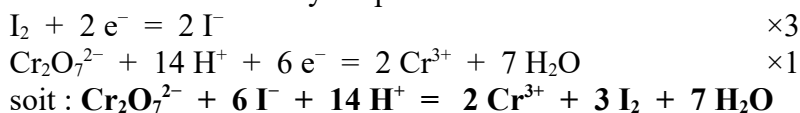
$$n_{\text{éth}}-3\xi = 0 \text{ soit } \xi = n_{\text{éth}}/3$$

la quantité de dichromate ayant réagi n_{dich} est égale à 2ξ .

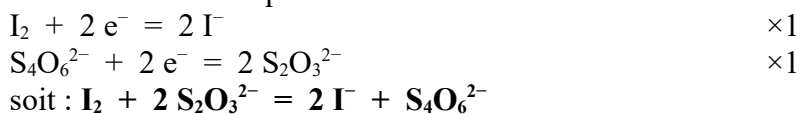
$$n_{\text{dich}} = 2 \cdot n_{\text{éth}}/3$$

Q2.

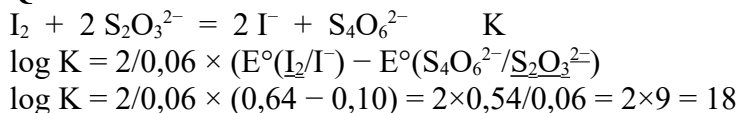
Les ions iodure sont oxydés par les ions dichromate :



Le diiode est réduit par le thiosulfate :



Q3.



$\text{K} = 10^{18} > 10^4$ la réaction est quantitative.

Q4.

à l'équivalence du titrage du diiode par le thiosulfate :

$$n_{\text{diiode}}/1 = n_{\text{thio}}/2$$

or le diiode provient de la réaction entre les ions dichromate restants et les ions iodure introduits en excès :

$$n_{\text{diiode}}/3 = n_{\text{dich,r}}/1$$

il vient $n_{\text{dich,r}} = n_{\text{thio}}/6$

Q5.

on réalise un dosage en retour :

$$n_{\text{dich},0} = n_{\text{dich}} + n_{\text{dich,r}}$$

$n_{\text{dich},0}$ est la quantité d'ions dichromate introduits initialement,

$$n_{\text{dich},0} = C_2 \cdot V_2$$

n_{dich} est la quantité d'ions dichromate ayant réagi avec l'éthanol,

$$n_{\text{dich}} = 2 \cdot n_{\text{éth}}/3 = 2 \cdot C_{\text{distillat}} \cdot V_1/3$$

$n_{\text{dich},r}$ est la quantité d'ions dichromate restants qui sont dosés,

$$n_{\text{dich},r} = n_{\text{thio}}/6 = C \cdot V_{\text{éq}}/6$$

il vient $C_2 \cdot V_2 = 2 \cdot C_{\text{distillat}} \cdot V_1/3 + C \cdot V_{\text{éq}}/6$

$$\text{soit } C_{\text{distillat}} = \frac{3}{2 \cdot V_1} \cdot \left(C_2 \cdot V_2 - \frac{C \cdot V_{\text{éq}}}{6} \right)$$

Q6.

$$C_{\text{distillat}} = \frac{3}{2 \times 20} \cdot \left(0,0178 \times 10 - \frac{0,05 \times 15}{6} \right)$$

$$C_{\text{distillat}} = \frac{3}{2 \times 20} \cdot (0,178 - 0,125)$$

$$C_{\text{distillat}} = \frac{3}{2 \times 20} \times 0,053 = \frac{0,159}{40} \approx \frac{0,160}{40} = 0,004$$

$$C_{\text{distillat}} = 0,0040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On réalise une dilution par 5 pour réaliser le distillat ($V = 50 \text{ mL}$) à partir du sang ($V = 10 \text{ mL}$).

$$C_{\text{sang}} = 5 \times C_{\text{distillat}}$$

$$C_{\text{sang}} = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) : $M = 2 \times 12 + 6 \times 1 + 1 \times 16 = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$C_{\text{sang}} = 0,020 \times 46 = 0,92 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{sang}} = \mathbf{0,92 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$C_{\text{sang}} > 0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, le conducteur est en infraction.

Q7.

population en Sn^{4+} : $8 \times 1/8 + 1 \times 1 = 2$

population en O^{2-} : $4 \times 1/2 + 2 \times 1 = 4$

en retrouve bien un rapport $2/4 = 1/2$ soit la **formule brute SnO_2** .

Q8.

L'ion Sn^{4+} (le central par exemple) est au centre d'un octaèdre non régulier (représenté sur la maille de la figure 2).

La coordinence des ions Sn^{4+} est donc de 6.

Q9.

$$\rho = \frac{2 \times M_{\text{Sn}} + 4 \times M_{\text{O}}}{N_{\text{A}} \times a \times b \times c} = \frac{2 \times M_{\text{Sn}}(\text{SnO}_2)}{N_{\text{A}} \times a \times b \times c}$$

$$\rho = \frac{2 \times 150 \cdot 10^{-13}}{6 \cdot 10^{23} \times 500 \cdot 10^{-12} \times 500 \cdot 10^{-12} \times 300 \cdot 10^{-12}}$$

$$\rho = \frac{300 \cdot 10^{-3}}{150 \cdot 10^{-9} \times 300} = \frac{2}{3} \cdot 10^4$$

$$\rho = \mathbf{6,7 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

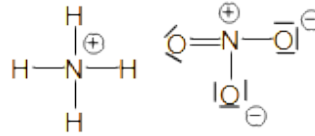
Correction Problème n°2 : Réagir ou pas au manque de nutriments (Agro-Véto BCPST 2025)

Q1.

Les anions nitrate NO_3^- n'étant pas retenus par le sol contrairement aux cations ammonium NH_4^+ , on en déduit que **le complexe argilo-humique est chargé négativement.**

Q2.

NH_4^+ : $5+4\times 1-1 = 8$ électrons de valence
 NO_3^- : $5+3\times 6+1 = 24$ électrons de valence

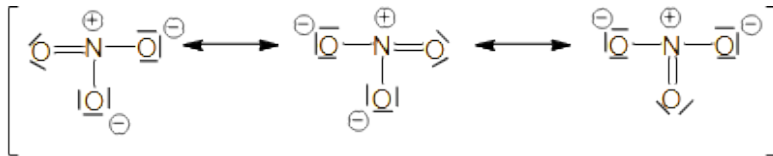


Q3.

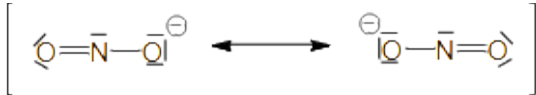
NH_4^+ est de type AX_4E_0 donc de géométrie **tétraédrique** autour de N.
 NO_3^- est de type AX_3E_0 donc de géométrie **trigonale plane** autour de N.

Q4.

L'ion nitrate possède **trois formes mésomères de même poids.** Les trois liaisons N-O sont équivalentes donc de **même longueur.**



Dans l'ion nitrite NO_2^- les deux liaisons N-O sont équivalentes (car existence de deux formes mésomères) et de même longueur.



Elles ont 50 % de caractère simple et 50 % de caractère double.

Dans l'ion nitrate NO_3^- , les liaisons ont 67 % de caractère simple et 33 % de caractère double.

Le caractère double étant plus marqué dans l'ion nitrite, la liaison N-O est plus courte dans NO_2^- que dans NO_3^- .

Q5.

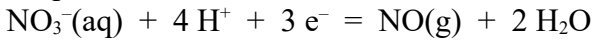
On calcule no(Fe) pour chaque espèce :

Fe^{2+}	no(Fe) = +II	
Fe^{3+}	no(Fe) = +III	
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	no(Fe) = +II	$(\text{no}(\text{Fe})+2\times(-2)+2\times 1=0)$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	no(Fe) = +III	$(\text{no}(\text{Fe})+3\times(-2)+3\times 1=0)$
Fe	no(Fe) = 0	

Quand E augmente alors no(Fe) augmente et quand pH augmente les espèces gagnent OH^- .

Il vient :

- A : Fe^{3+}** **D : $\text{Fe}(\text{OH})_3$**
- B : Fe^{2+}** **E : $\text{Fe}(\text{OH})_2$**
- C : Fe**

Q6.couple $\text{NO}_3^- / \text{NO}$:

$$E = E^\circ_1 + 0,06/3 \times \log\left(\frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^4 \cdot P^\circ}{P(\text{NO}) \cdot c^{\circ 5}}\right)$$

$$[\text{NO}_3^-] = c_{\text{tracé}} ; P(\text{NO}) = 1 \text{ bar}$$

L'équation de la frontière devient : $E = E^\circ_1 + 0,02 \times \log(c_{\text{tracé}}/c^\circ) - 0,08 \times \text{pH}$

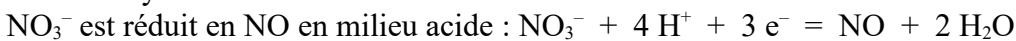
$$E^\circ_1 = E - 0,02 \times \log(c_{\text{tracé}}/c^\circ) + 0,08 \times \text{pH}$$

$$c_{\text{tracé}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

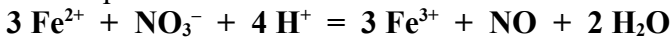
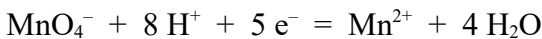
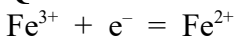
par lecture graphique à $\text{pH} = 0$, $E = 0,95 \text{ V}$

$$E^\circ_1 = 0,95 - 0,02 \times \log(0,1) + 0,08 \times 0$$

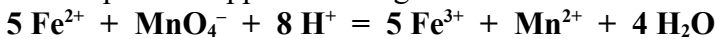
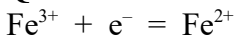
$$E^\circ_1 = 0,97 \text{ V}$$

Q7.On introduit Fe^{2+} et NO_3^- , le milieu est acide.À l'aide du diagramme E-pH, on remarque qu'en milieu acide les domaines de NO_3^- et Fe^{2+} (B) sont **disjoints**. Fe^{2+} et NO_3^- ne peuvent pas coexister, ils réagissent ensemble spontanément.

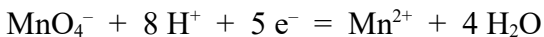
soit l'équation de réaction :

**Q8.**

soit l'équation support du titrage :

**Q9.**

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \times \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$$



$$E' = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + 0,06/5 \times \log\left(\frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}\right)$$

à l'équilibre, il y a égalité des potentiels : $E = E'$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \times \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + 0,06/5 \times \log\left(\frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}\right)$$

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06/5 \times \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5}\right) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + 0,06/5 \times \log\left(\frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}\right)$$

$$0,06/5 \times \log\left(\frac{([\text{Fe}^{3+}]^5 \cdot [\text{Mn}^{2+}])}{([\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8)}\right) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

$$0,06/5 \times \log(K^\circ) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

$$\log(K^\circ) = 5/0,06 \times (E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}))$$

$$\log(K^\circ) = 5/0,06 \times (1,5 - 0,8) = 5 \times 0,7 / 0,06 = 3,5/0,06 = 35/0,6 \approx 36/0,6 = 60$$

$$K^\circ \approx 10^{60}$$

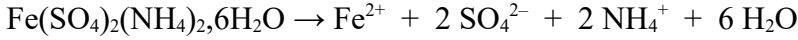
 $K^\circ > 10^4$ la réaction peut être considérée quantitative donc utilisable comme réaction support de titrage.

Q10.

Titration en retour des ions Fe^{2+} :

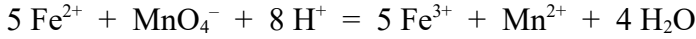
$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{initial}} = n(\text{Fe}^{2+})_{\text{restant}} + n(\text{Fe}^{2+})_{\text{consommé}}$$

Les ions Fe^{2+} introduit proviennent de la dissolution du sel de Mohr :



$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{initial}} = n(\text{solide}) = m/M = 0,4/400 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Les ions Fe^{2+} restants sont titrés par MnO_4^- :



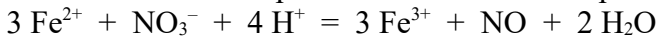
$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{restant}}/5 = n(\text{MnO}_4^-)_{\text{eq}}/1$$

$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{restant}} = 5 \times C(\text{MnO}_4^-) \times V_E = 5 \times 1,0 \cdot 10^{-2} \times 13 \cdot 10^{-3} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{il vient } n(\text{Fe}^{2+})_{\text{consommé}} = n(\text{Fe}^{2+})_{\text{initial}} - n(\text{Fe}^{2+})_{\text{restant}} = 10 \cdot 10^{-4} - 6,5 \cdot 10^{-4} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{consommé}} = 10 \cdot 10^{-4} - 6,5 \cdot 10^{-4} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Les ions Fe^{2+} ont été partiellement consommé par NO_3^- selon :



$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{consommé}}/3 = n(\text{NO}_3^-)/1$$

$$n(\text{NO}_3^-) = 3,5 \cdot 10^{-4} / 3 \approx 3,6 \cdot 10^{-4} / 3 = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

$$n(\text{NO}_3^-) = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dans le volume } V_1 = 10 \text{ mL de solution } S_0.$$

$$[\text{NO}_3^-] = 1,2 \cdot 10^{-4} / 10 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \mathbf{1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Q11.

$$w(\text{N}, \text{NO}_3^-) = m(\text{N})/m_0$$

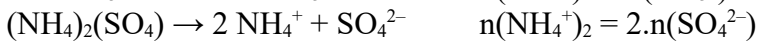
$$w(\text{N}, \text{NO}_3^-) = [\text{NO}_3^-] \cdot V_0 \cdot M(\text{N})/m_0$$

$$w(\text{N}, \text{NO}_3^-) = 1,2 \cdot 10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3} \times 14 / 0,2 = 6 \times 14 \times 10^{-3} = 8,4 \cdot 10^{-2}$$

$$w(\text{N}, \text{NO}_3^-) = \mathbf{0,084 \text{ soit } 8,4 \%}$$

Q12.

il y a deux sources d'apports de NH_4^+ :



$$n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NH}_4^+)_1 + n(\text{NH}_4^+)_2$$

$$n(\text{NH}_4^+) = n(\text{NO}_3^-) + 2 \cdot n(\text{SO}_4^{2-})$$

$$n(\text{NH}_4^+) = [\text{NO}_3^-] \cdot V_0 + 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot V_0$$

$$w(\text{N}, \text{NH}_4^+) = n(\text{NH}_4^+) \cdot M(\text{N})/m_0$$

$$w(\text{N}, \text{NH}_4^+) = ([\text{NO}_3^-] + 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]) \cdot V_0 \cdot M(\text{N})/m_0$$

$$w(\text{N}, \text{NH}_4^+) = (1,2 \cdot 10^{-2} + 2 \times 7,4 \cdot 10^{-2}) \times 100 \cdot 10^{-3} \times 14 / 0,2$$

$$w(\text{N}, \text{NH}_4^+) = 16 \cdot 10^{-2} \times 100 \cdot 10^{-3} \times 14 / 0,2 = 8 \times 14 \times 10^{-4} = 112 \cdot 10^{-4}$$

$$w(\text{N}, \text{NH}_4^+) = \mathbf{0,112 \text{ soit } 11,2 \%}$$

Q13.

avec 1 t = 1000 kg d'engrais

$w(\text{S}) = 11,8 \%$, on apport **118 kg d'élément soufre**

$w(\text{N}) = w(\text{N}, \text{NO}_3^-) + w(\text{N}, \text{NH}_4^+) = 0,084 + 0,112 = 0,196$ soit 19,6 %

on apporte **196 kg d'élément azote**.

L'élément soufre est donc apporté en excès.

Comme l'ion sulfate est chargé négativement tout comme le complexe argilo-humique (voir Q1), **les ions SO_4^{2-} ne sont pas retenus par le sol et donc lessivés.**

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

Q1.

$$p(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2) \cdot p_{\text{air}}$$

Q2.

L'équation bilan de la réaction de dissolution est : $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$.

À l'équilibre $K_d = Q_r$

$$K_d = a(\text{CO}_2(\text{aq})) / a(\text{CO}_2(\text{g})) = ([\text{CO}_2(\text{aq})] / c^\circ) / (p(\text{CO}_2) / p^\circ)$$

$$K_d = ([\text{CO}_2(\text{aq})] \cdot p^\circ) / (p(\text{CO}_2) / c^\circ)$$

Q3a.

L'équation d'hydratation est : $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$.

Q3b.

À l'équilibre $K_{\text{hyd}} = Q_r$

$$K_{\text{hyd}} = a(\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})) / (a(\text{CO}_2(\text{aq})) \cdot a(\text{H}_2\text{O}(\ell)))$$

$$K_{\text{hyd}} = ([\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] / c^\circ) / (([\text{CO}_2(\text{aq})] / c^\circ) \times 1)$$

$$K_{\text{hyd}} = [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] / [\text{CO}_2(\text{aq})]$$

Q3c.

d'après **Q3b** $[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = K_{\text{hyd}} \cdot [\text{CO}_2(\text{aq})]$

or d'après **Q2** $[\text{CO}_2(\text{aq})] = K_d \cdot c^\circ \cdot p(\text{CO}_2) / p^\circ$

il vient $[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = K_{\text{hyd}} \cdot K_d \cdot c^\circ / p^\circ \times p(\text{CO}_2)$

par identification $H = K_{\text{hyd}} \cdot K_d \cdot c^\circ / p^\circ$

Q4.

$$[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = H \cdot p(\text{CO}_2)$$

d'après Q1 $p(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2) \cdot p_{\text{air}}$

il vient $[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = H \cdot x(\text{CO}_2) \cdot p_{\text{air}}$

Q5.

il se produit :



puis



Q6.

à l'équilibre de (1) :

$$K_1 = ([\text{HCO}_3^-] / c^\circ) \times 1 / (([\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] / c^\circ) \cdot ([\text{OH}^-] / c^\circ))$$

$$K_1 = ([\text{HCO}_3^-] \cdot c^\circ) / ([\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] \cdot [\text{OH}^-])$$

à l'équilibre de (2) :

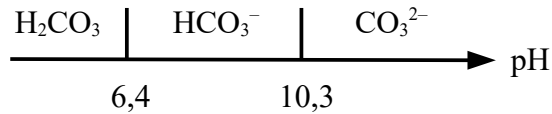
$$K_2 = ([\text{CO}_3^{2-}] / c^\circ) \times 1 / (([\text{HCO}_3^-] / c^\circ) \cdot ([\text{OH}^-] / c^\circ))$$

$$K_2 = ([\text{CO}_3^{2-}] \cdot c^\circ) / ([\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-])$$

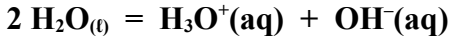
Q7.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log [\text{base}]/[\text{acide}]$$

à la frontière $[\text{acide}] = [\text{base}]$ et $\text{pH} = \text{p}K_a$

**Q8.**

équation de l'autoprotolyse de l'eau :

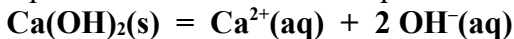


à l'équilibre $K_E = ([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ) \cdot ([\text{OH}^-]/c^\circ) / 1^2$

$$K_E = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] / c^{02}$$

Q9.

équation de dissolution de la portlandite :

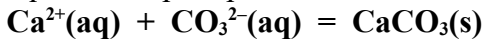


à l'équilibre : $K_p = ([\text{Ca}^{2+}]/c^\circ) \cdot ([\text{OH}^-]/c^\circ)^2 / 1$

$$\text{il vient } K_p = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 / c^{03}$$

Q10.

équation de précipitation du carbonate de calcium :



K_c est la constante de l'équilibre inverse : $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

à l'équilibre : $K_c = ([\text{Ca}^{2+}]/c^\circ) \cdot ([\text{CO}_3^{2-}]/c^\circ) / 1$

$$\text{il vient } K_c = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / c^{02}$$

Q11.

d'après **Q6** : $K_1 \cdot K_2 = ([\text{HCO}_3^-] \cdot c^\circ) / ([\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] \cdot [\text{OH}^-]) \times ([\text{CO}_3^{2-}] \cdot c^\circ) / ([\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-])$

$$\text{soit } K_1 \cdot K_2 = ([\text{CO}_3^{2-}] \cdot c^{02}) / ([\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] \cdot [\text{OH}^-]^2)$$

d'après **Q9** et **Q10** : $K_c / K_p = ([\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / c^{02}) / ([\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 / c^{03})$

$$\text{soit } K_c / K_p = ([\text{CO}_3^{2-}] \cdot c^\circ) / [\text{OH}^-]^2$$

en combinant on obtient : $K_1 \cdot K_2 = K_c / K_p \times (c^\circ / [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})])$

$$\text{d'où } [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = c^\circ \cdot K_c / (K_p \cdot K_1 \cdot K_2)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = 1 \times 10^{-8,4} / (10^{-5} \times 10^{7,6} \times 10^{3,7})$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = 10^{-14,7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = 2 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Q12.

d'après **Q4** $[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = H \cdot x(\text{CO}_2) \cdot p_{\text{air}}$

$$\text{soit } x(\text{CO}_2) = [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] / (H \cdot p_{\text{air}})$$

$$x(\text{CO}_2) = 2 \cdot 10^{-15} / (4 \cdot 10^{-2} \times 1) = 0,5 \cdot 10^{-13}$$

$$x(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-14}$$

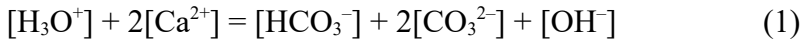
$x(\text{CO}_2) \ll 0,04\% = 0,04/100 = 4 \cdot 10^{-4}$ (plus petit d'un facteur 10^{10})

Il y a donc un risque de carbonatation à l'air ambiant.

$5 \cdot 10^{-14}$ est la valeur de $x(\text{CO}_2)$ à l'équilibre.

Comme $x(\text{CO}_2) = 4 \cdot 10^{-4}$ dans l'air ambiant, le béton va consommer le $\text{CO}_2(\text{g})$ de l'air ambiant pour former $\text{CaCO}_3(\text{s})$ (c'est la carbonatation) dans le but d'atteindre la valeur de $x(\text{CO}_2)$ à l'équilibre. Comme le réservoir de CO_2 est infini, le système n'atteint pas l'équilibre, le béton subit la carbonatation.

Q13.



$$K_E = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]/c^{\circ 2} \text{ donne } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_E \cdot c^{\circ 2} / [\text{OH}^-]$$

$$K_p = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2/c^{\circ 3} \text{ donne } [\text{Ca}^{2+}] = K_p \cdot c^{\circ 3} / [\text{OH}^-]^2$$

$$K_c = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/c^{\circ 2} \text{ donne } [\text{CO}_3^{2-}] = K_c \cdot c^{\circ 2} / [\text{Ca}^{2+}] = K_c / (K_p \cdot c^{\circ}) \times [\text{OH}^-]^2$$

$$K_2 = ([\text{CO}_3^{2-}] \cdot c^{\circ}) / ([\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]) \text{ donne } [\text{HCO}_3^-] = ([\text{CO}_3^{2-}] \cdot c^{\circ}) / (K_2 \cdot [\text{OH}^-]) = K_c / (K_p \cdot K_2) \times [\text{OH}^-]$$

on reporte dans (1) :

$$K_E \cdot c^{\circ 2} / [\text{OH}^-] + 2K_p \cdot c^{\circ 3} / [\text{OH}^-]^2 = K_c / (K_p \cdot K_2) \times [\text{OH}^-] + 2K_c / (K_p \cdot c^{\circ}) \times [\text{OH}^-]^2 + [\text{OH}^-]$$

on simplifie par $c^{\circ} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour obtenir :

$$K_E / [\text{OH}^-] + 2K_p / [\text{OH}^-]^2 = K_c / (K_p \cdot K_2) \times [\text{OH}^-] + 2K_c / K_p \times [\text{OH}^-]^2 + [\text{OH}^-]$$

$$\text{ce qui donne : } 2K_p / [\text{OH}^-]^2 + K_E / [\text{OH}^-] - 2K_c / K_p \times [\text{OH}^-]^2 - K_c / (K_p \cdot K_2) \times [\text{OH}^-] - [\text{OH}^-] = 0$$

Q14a.

Usuellement $[\text{OH}^-]$ varie de 10^{-14} à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

x est compris dans l'intervalle $[10^{-14}; 1]$.

On peut prendre 10^{-7} comme valeur initiale de x.

Rem : toute valeur comprise dans l'intervalle à l'exclusion des bornes convient.

Q14b.

$$\text{pH_depart} = 7$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{depart}} = K_E / (10^{**-\text{pH_depart}})$$

Q15a.

def Fonction(x) :

$$\text{return } 2 * K_p / x^{**2} + K_E / x - 2 * K_c / K_p * x^{**2} - K_c / K_2 / K_p * x - x$$

Q15b.

$$f([\text{OH}^-]) = \frac{2K_p}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{K_E}{[\text{OH}^-]} - \frac{2K_c}{K_p} [\text{OH}^-]^2 - \frac{K_c}{K_2 K_p} [\text{OH}^-] - [\text{OH}^-] = 0$$

$$f'([\text{OH}^-]) = -\frac{4K_p}{[\text{OH}^-]^3} - \frac{K_E}{[\text{OH}^-]^2} - \frac{4K_c}{K_p} [\text{OH}^-] - \frac{K_c}{K_2 K_p} - 1$$

Q15c.

def Derive(x) :

$$\text{return } -4 * K_p / x^{**3} - K_E / x^{**2} - 4 * K_c / K_p * x - K_c / K_2 / K_p - 1$$

Q16.

```
def Newton(g, dg, Pt, Er) :  
    X =[Pt]  
    X.append(X[-1]-g(X[-1])/dg(X[-1]))  
    while abs(X[-1]-X[-2]) > Er :  
        X.append(X[-1]-g(X[-1])/dg(X[-1]))  
    return X[-1]
```

Q17.

```
OH_sol = Newton(Fonction, Derive, OH_depart, Er)
```

Q18.

$[\text{OH}^-] = 10^{-1,6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_E/[\text{OH}^-] = 10^{-14}/10^{-1,6} = 10^{-12,4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
soit **pH = 12,4**

D'après le diagramme de prédominance effectué en **Q7**, l'espèce prédominante est CO_3^{2-} .

Voici le script complet :

```
1 KE = 10**-14  
2 Kp = 10**-5  
3 Kc = 10**-8.4  
4 K2 = 10**3.7  
5 Er = 1e-17  
6  
7 pH_depart = 7  
8 OH_depart = KE/(10**-pH_depart)  
9  
10 def Fonction(x):  
11     return 2*Kp/x**2 + KE/x - 2*Kc/Kp*x**2 - Kc/K2/Kp*x - x  
12  
13 def Derive(x):  
14     return -4*Kp/x**3 - KE/x**2 - 4*Kc/Kp*x - Kc/K2/Kp - 1  
15  
16 def Newton(g, dg, Pt, Er):  
17     X =[Pt]  
18     X.append(X[-1]-g(X[-1])/dg(X[-1]))  
19     while abs(X[-1]-X[-2]) > Er:  
20         X.append(X[-1]-g(X[-1])/dg(X[-1]))  
21     return X[-1]  
22  
23 OH_sol = Newton(Fonction, Derive, OH_depart, Er)  
24 print(OH_sol)
```

qui donne à l'exécution :

```
>>> (executing lines 1 to 24 of "<tmp 1>")  
0.027143979899697048
```

$\log(0,0271439) = -1,566\dots$

d'où la valeur de $10^{*-1.6}$ arrondie au dixième.

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

Q1.

population en A^{2+} : $8 \times 1/8 = 1$

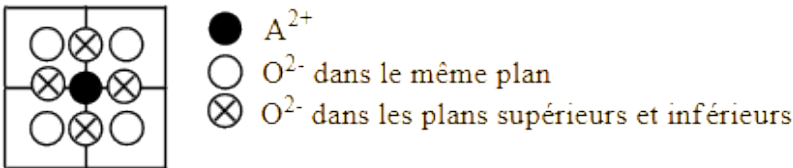
population en B^{4+} : $1 \times 1 = 1$

population en O^{2-} : $6 \times 1/2 = 3$

On retrouve bien la formule brute ABO_3 .

La coordinence est le nombre de plus proches voisins.

coordinence A^{2+} : 12 voisins O^{2-} (4 sur trois plans)



coordinence B^{4+} : 6 voisins O^{2-} (B^{4+} au centre du cube et les 6 O^{2-} aux centres des faces)

Q2.

Dans une structure ionique parfaite, il y a tangence anion/cation.

tangence A^{2+}/O^{2-} : sur la diagonale d'une face, $r_A + r_O = a\sqrt{2}/2$

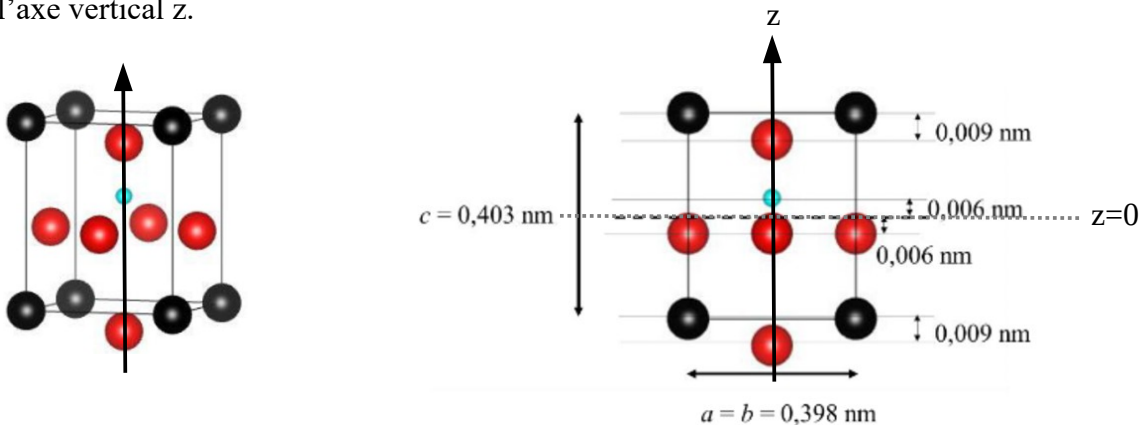
tangence B^{4+}/O^{2-} : sur l'arête, $r_B + r_O = a/2$

$$t = \frac{r_A + r_O}{(r_B + r_O)\sqrt{2}} = \frac{a\frac{\sqrt{2}}{2}}{\frac{a}{2}\sqrt{2}}$$

t = 1

Q3.

La distorsion ayant lieu suivant l'axe vertical, les barycentres des charges + et - sont uniquement décalés sur l'axe vertical z.



On prend l'origine au centre de la maille cubique initiale (dans cette maille les deux barycentres sont au centre de la maille $z_+ = z_- = 0$).

barycentre des charges +

$$z_+ = \frac{((4 \times \frac{1}{8} \times 2 \times 0,2015) + (4 \times \frac{1}{8} \times 2 \times -0,2015) + (1 \times 1 \times 4 \times 0,006))}{(1 \times 2 + 1 \times 4)}$$

les 4 A²⁺ aux sommets en haut les 4 A²⁺ aux sommets en bas Ti⁴⁺ dans la maille charge totale

$$z_+ = 0,024/6$$

$$z_+ = \mathbf{0,004 \text{ nm}}$$

barycentre des charges –

$$z_- = \frac{((1 \times \frac{1}{2} \times 2 \times (0,2015 - 0,009)) + (1 \times \frac{1}{2} \times 2 \times (-0,2015 - 0,009)) + (4 \times \frac{1}{2} \times 2 \times -0,006))}{(6 \times \frac{1}{2} \times 2)}$$

le O²⁻ de la face supérieure le O²⁻ de la face inférieure les 4 O²⁻ des faces latérales charge totale

$$z_- = (2 \times -0,009 + 4 \times -0,006)/6$$

$$z_- = -0,042/6$$

$$z_- = \mathbf{-0,007 \text{ nm}}$$

Les deux barycentres ne sont désormais plus confondus.

Q4.

$$\mu = q \times d$$

$$\text{avec } q = 6 \times e = 6 \times 1,6 \cdot 10^{-19} = 9,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{et } d = (0,004 - (-0,007)) \cdot 10^{-9} = 0,011 \cdot 10^{-9} = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

$$\mu = 9,6 \cdot 10^{-19} \times 1,1 \cdot 10^{-11}$$

$$\mu \approx 10 \cdot 10^{-19} \times 1 \cdot 10^{-7} = 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$$

$$\text{en Debye : } \mu = 10^{-29} \times 3/10 \times 10^{30} \approx 3,3$$

$$\mu \approx \mathbf{3,3 \text{ D}}$$