

Problème 1 : Autour du plomb (agrégation interne 2025)

L'atome de plomb

Le plomb existe sous plusieurs formes isotopiques dont les plus abondantes sont les isotopes 206, 207 et 208 (52,3 %).

1. Donner la composition en particules subatomiques de l'atome de plomb 208.
2. Comment se distinguent les formes isotopiques différentes?
3. Calculer les pourcentages en isotopes 206 et 207.
4. Établir la structure électronique de l'atome de plomb dans son état fondamental. Préciser, sur cette base, pourquoi les états d'oxydation privilégiés du plomb sont +II et +IV.
5. Donner les formules brutes des deux principaux oxydes de plomb.

Le plomb métallique

Le plomb cristallise dans un système cubique à face centrées de paramètre de maille $a_{pb} = 494,9$ pm.

6. Donner le schéma d'une maille cubique conventionnelle. Quelle est la coordinence du Pb dans cette structure. Déterminer la compacité du réseau.
7. Calculer le rayon métallique du plomb.
8. Indiquer par un schéma clair la position des sites interstitiels tétraédriques et octaédriques. Préciser leur population respective. Calculer les rayons maximaux respectifs r_t et r_o des atomes pouvant se loger dans ces sites sans déformation de la maille.
9. Les soudures sont réalisées à l'aide d'un alliage Pb-Sn. S'agit d'un alliage d'insertion ou de substitution ? Justifier votre réponse.

Étude cristallographique du titanate de plomb

Le titanate de plomb est un solide ionique qui existe à l'état naturel sous le nom de macédonite, il est utilisé dans l'industrie électronique (condensateurs). Sa structure cristalline à haute température est de type perovskite dont la description est la suivante :

Les ions Pb^{2+} occupent les sommets d'un cube d'arête a .

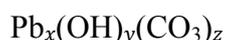
Les ions oxydes O^{2-} occupent les centres des faces du cube.

L'ion titane Ti^{4+} occupe le centre du cube.

10. Quelle est la structure du titanate de plomb.
11. Donner la coordinence des ions titane et des ions du plomb.
12. Dans l'hypothèse d'une structure ionique idéale, montrer que le paramètre de maille a du titanate de plomb peut- être calculé de deux façons différentes. Quels cations sont en réalité tangents aux anions? Donner alors la valeur définitive du paramètre de la maille.

Analyse d'un pigment : la céruse

L'hydrocérusite est un carbonate de plomb dont la version synthétique, appelée céruse, a longtemps été utilisée comme pigment avant que sa toxicité ne pose problème. Sa structure générale est :



avec x , y et z des nombres entiers. On admet que le plomb est à l'état d'oxydation +II. Les contre-ions hydroxyde et carbonate, permettent d'assurer la neutralité de ce composé solide. L'objectif de cette partie est de déterminer les valeurs des indices x , y et z .

13. Représenter une structure de Lewis pour chacun des contre-ions hydroxyde et carbonate.

14. Établir une première relation entre les indices x , y et z .

Pour déterminer la formule brute de l'hydrocérusite, on prépare une solution (S) par dissolution d'une masse m de céruse dans un litre d'eau. On étudie tout d'abord le dosage d'un volume V_0 de la solution (S) par une solution d'acide sulfurique, de concentration c . On assimilera l'acide sulfurique à un diacide fort.

La courbe obtenue par simulation numérique est représentée sur la figure 1.

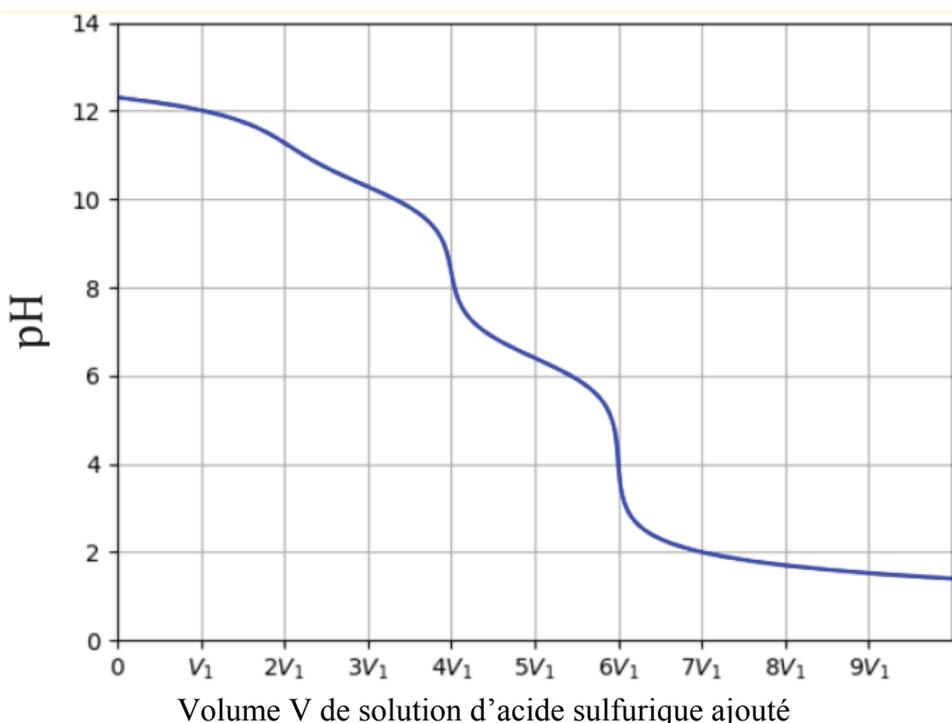


Figure 1 – Courbe représentative du dosage pH-métrique d'une solution d'hydrocérusite par une solution d'acide sulfurique de concentration c . Le volume de référence noté V_1 est le même que sur la figure 2.

15. Représenter schématiquement le montage permettant d'effectuer ce dosage et préciser la nature des électrodes utilisées. Décrire précisément l'électrode de référence.

16. Donner les équations de réactions décrivant les transformations acido-basiques sur chacun des domaines de la courbe et justifier le nombre de sauts de pH observés et exploitables sur la courbe.

17. Dédire de la courbe de dosage pH-métrique une relation directe entre y et z .

18. En déduire une formule complète de l'hydrocérusite compatible avec les résultats précédents en donnant les plus petites valeurs entières acceptables pour x , y et z .

Afin de confirmer ce résultat, on effectue un dosage conductimétrique d'un volume V_0 de la solution (S) d'hydrocérusite, par une solution d'iodure de potassium de concentration $4c$. Un solide jaune $PbI_2(s)$ est formé lors de la transformation.

La courbe obtenue lors de ce dosage, représentant l'évolution de la conductivité de la solution σ en fonction du volume de solution d'iodure de potassium ajouté, est représentée sur la figure 2.

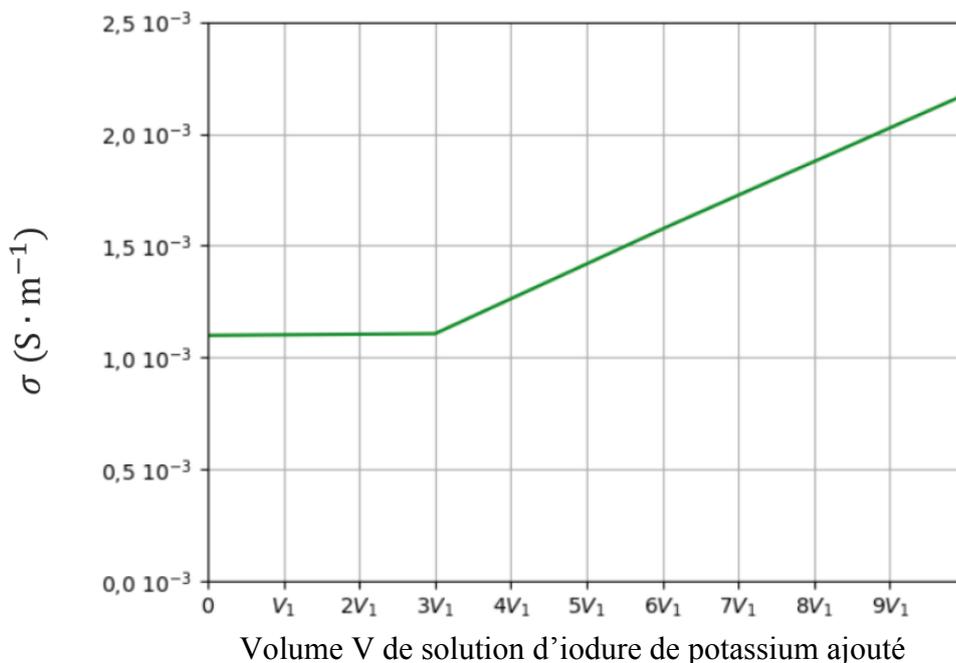


Figure 2 – Courbe représentative du dosage d’une solution d’hydrocérusite par une solution d’iodure de potassium de concentration $4c$. Le volume de référence noté V_1 est le même que sur la figure 1.

19. Décrire schématiquement le montage permettant d’effectuer ce dosage.
20. Sur la base de la partie de la courbe située entre 0 et $3V_1$, estimer la valeur de la conductivité ionique molaire de l’ion potassium K^+ , $\lambda^\circ(K^+)$. Commenter la valeur obtenue.
21. Commenter l’allure générale de la courbe décrivant l’évolution de la conductivité.
22. Déterminer une relation entre x et z à partir du dosage conductimétrique et du dosage pH-métrique précédent.
23. Vérifier que cette relation entre x et z conduit bien à la même formule de l’hydrocérusite que celle trouvée à la question 18.

Données

- Numéro atomique du plomb : $Z = 82$
- Masse molaire : $207,2 \text{ g.mol}^{-1}$
- Rayons ioniques : $Pb^{2+} : 120 \text{ pm}$ $Ti^{4+} : 68 \text{ pm}$ $O^{2-} : 140 \text{ pm}$
- Rayon métallique de l’étain : 140 pm
- Constantes d’acidité : H_2CO_3 $pK_{a1} = 6,4$ $pK_{a2} = 10,3$
- Conductivités molaires ioniques à dilution infinie à $25^\circ C$: $\lambda^\circ(Pb^{2+}) = 14,2 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$
 $\lambda^\circ(I^-) = 7,7 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$
- Produit de solubilité de $PbI_2(s)$: $pK_s = 8,2$

Problème 2 : Formation des dicétènes (agrégation externe spéciale 2025)

Afin d’améliorer la résistance à l’eau du papier, on ajoute dans la pâte à papier des adjuvants, comme le dicétène, dont la structure est donnée ci-dessous.

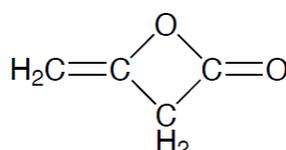


Figure 1 – Structure du dicétène

Cette partie s'intéresse à l'étude orbitale du cétène (précurseur du dicétène) permettant d'expliquer la formation du dicétène.

Le cétène, de formule CH_2CO et dont la structure est donnée ci-dessous, est un précurseur du dicétène. On cherche dans cette partie à établir le diagramme d'orbitales moléculaires du cétène, à partir des fragments CH_2 et CO , comme présenté Figure 2.

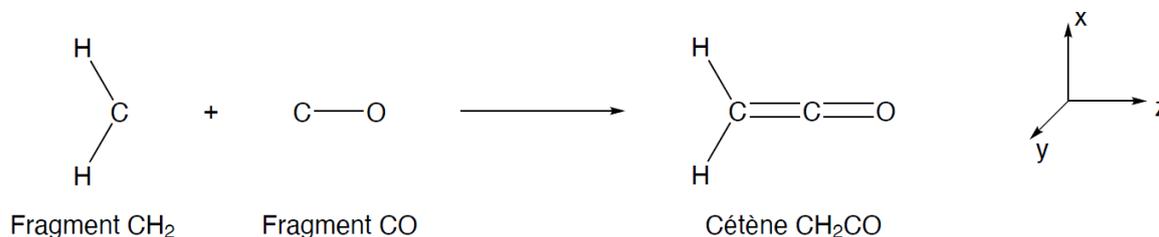


Figure 2 – Orientation des axes pour l'établissement du diagramme d'orbitales moléculaires du cétène CH_2CO à partir des fragments CH_2 et CO

1. Proposer deux structures de Lewis pour le monoxyde de carbone CO .

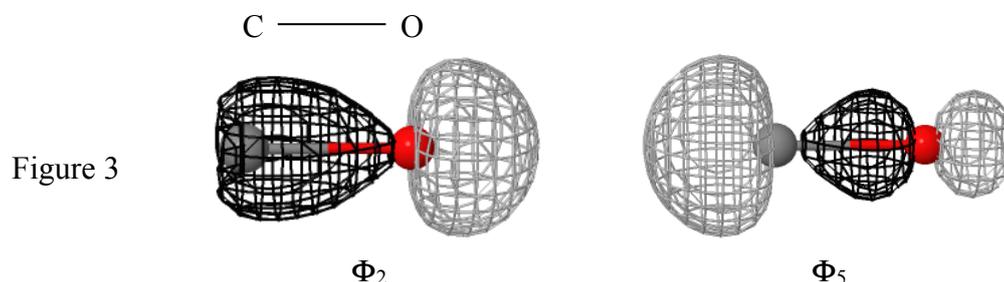
Les énergies des orbitales moléculaires de CO sont données dans le tableau Tableau 1.

OM	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7	Φ_8
E (ev)	-42,4	-22,1	-16,9	-16,9	-13,1	1,2	1,2	5,4

Tableau 1 – Énergies des orbitales moléculaires du monoxyde de carbone CO . Source Orbimol

2. En détaillant la démarche, établir le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de monoxyde de carbone CO , en prenant comme convention d'axes celle indiquée Figure 2. On donnera l'allure schématique des orbitales moléculaires Φ_1 , Φ_3 , Φ_4 , Φ_6 , Φ_7 et Φ_8 .

La figure 3 donne la représentation des orbitales moléculaires Φ_2 , Φ_5 de la molécule de monoxyde de carbone CO .



3. Conclure quant à la structure de Lewis la plus en accord avec le diagramme d'orbitales moléculaires.

Les orbitales du fragment CH_2 sont présentées dans le Tableau 2.

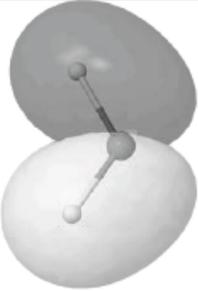
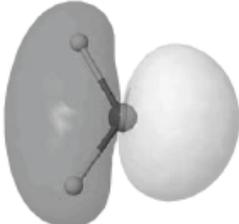
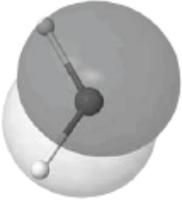
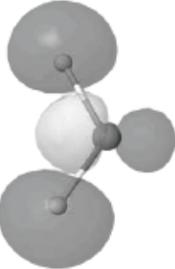
OM	E (eV)	Allure	OM	E (eV)	Allure
Ψ_1	-27,0		Ψ_2	-14,4	
Ψ_3	-11,5		Ψ_4	-10,3	
Ψ_5	4,1		Ψ_6	4,5	

Tableau 2 – Énergies et allures des orbitales moléculaires du fragment CH_2 . (Source : Orbimol)

- Proposer une fragmentation permettant d'obtenir les orbitales de CH_2 . Représenter les orbitales de chacun de ces deux fragments.
- Tracer le diagramme des orbitales moléculaires de CH_2 en précisant clairement les interactions entre les orbitales des deux fragments à l'origine des OM Ψ_i . Justifier.

Le Tableau 3 recense quatre orbitales moléculaires du cétène CH_2CO , correspondant aux niveaux HO-1, HO (plus haute occupée), BV (plus basse vacante) et BV+1.

- Identifier, parmi les orbitales des fragments CO et CH_2 , celles qui interagissent pour former chacune des quatre orbitales du cétène représentées dans le Tableau 3. On précisera si l'interaction entre les orbitales de fragment est liante ou antiliante.

Le dicétène, représenté Figure 1, est obtenu par cycloaddition [2+2] d'une molécule de cétène sur une autre molécule de cétène.

- En analysant l'allure des orbitales moléculaires du cétène présentées dans le Tableau 3, déterminer l'interaction orbitalaire permettant de justifier la formation du dicétène. Justifier en mettant en évidence les différents recouvrements orbitales.
- Proposer un schéma de l'état de transition de cette cycloaddition.

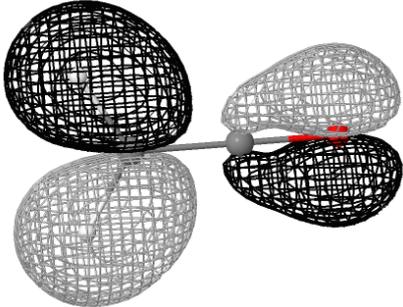
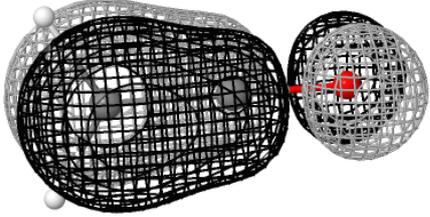
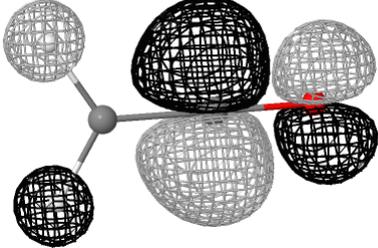
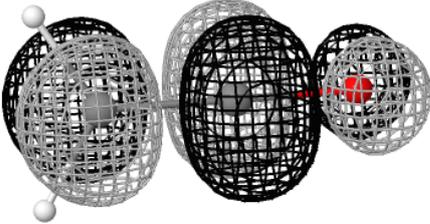
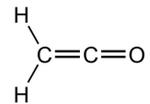
OM	E (eV)	Allure	OM	E (eV)	Allure
HO-1	-13,5		HO	-9,6	
BV	0,3		BV+1	1,2	

Tableau 3 – Énergies et allures des orbitales moléculaires HO-1, HO, BV et BV+1 du cétène CH₂CO (tous les atomes se trouvent dans le plan xz). (Source : Orbimol)



Données : Energie des orbitales atomiques du carbone et de l'oxygène

Orbitale	1s(C)	2s(C)	2p(C)	1s(O)	2s(O)	2p(O)
Energie (eV)	-288,23	-16,59	-11,26	-538,25	-28,72	-13,62

Problème 3 : Réagir au manque de nutriments (agro-véto 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 NO₃⁻ ou d'ions ammonium NH₄⁺;
- assimiler l'élément azote de l'air avec le diazote N₂ 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.

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

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 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ 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 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
- 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 $\text{Fe}(\text{s})$.

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

3. 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 tracé c_T . 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 $0,200 \text{ g}$ 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 $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à un changement de couleur. Le volume versé à l'équivalence V_E est égal à 13,0 mL.

4. 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.

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

6. 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.

7. En détaillant le raisonnement, établir que la concentration en quantité de matière C_N des ions nitrate NO_3^- présents dans la solution S_0 est égale $1,23 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La fraction en masse ω_N 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.

8. Établir l'expression de la fraction en masse ω_N 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 $7,52 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La fraction en masse ω_S en élément soufre (sous forme uniquement d'ions sulfate SO_4^{2-}) dans l'engrais est égale à 12,1 %.

9. Sachant que l'élément azote sous forme d'ions ammonium NH_4^+ est amené dans l'engrais à la fois par les espèces $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$, établir l'expression de la fraction en masse ω_{NH} 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 1007 kg.

10. Avec un épandage de 1007 kg 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 à 298 K:

$$(RT/F)\ln 10 = 0,06 \text{ V}$$

Potentiels standard à pH = 0

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 0,77 \text{ V} \quad E^\circ (\text{MnO}_4^- (\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})) = 1,51 \text{ V}$$

Masse molaire du sel de Mohr

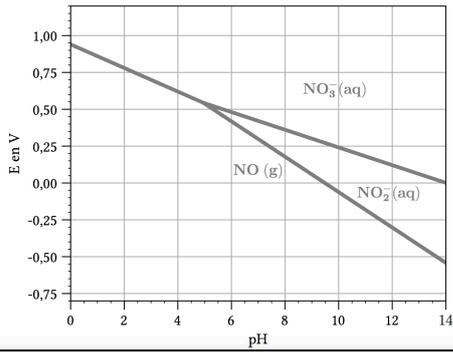
$$M(\text{sel de Mohr}) = M(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 392,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Masses molaires atomiques et numéros atomiques :

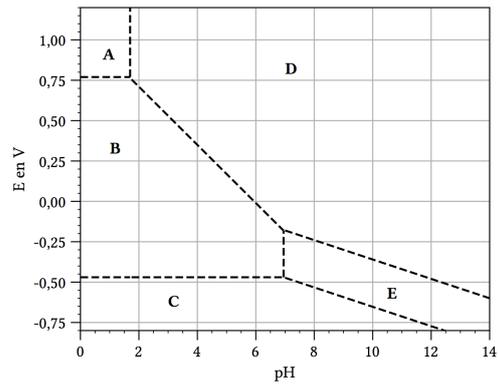
élément	H	C	N	O	S
M/g.mol ⁻¹	1,0	12,0	14,0	16,0	32,1
Z	1	6	7	8	16

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

