

**Durée : 3 heures**

Le sujet comporte 34 questions pour un total de 84 points. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

**I ) Le cuivre et ses alliages [E3A PC 2018]**

Le cuivre métallique cristallise dans le système cubique à faces centrées (c.f.c.). Le paramètre de maille est  $a = 3,62 \cdot 10^{-10}$  m. On supposera que le contact se fait entre atomes de cuivre supposés sphériques. Par ailleurs, le cuivre peut former de nombreux alliages, par insertion ou substitution, avec des métaux (or, argent, zinc, étain, nickel, etc.) et non-métaux (béryllium, silicium, arsenic, etc.).

1. Représenter en perspective la maille conventionnelle de la structure cristalline du cuivre. Donner la coordinence du cuivre. (3)

2. Exprimer le rayon métallique  $r_{Cu}$  du cuivre en fonction du paramètre de maille  $a$  puis le calculer. (2)

3. Déterminer la population de la maille puis sa compacité. Commenter la valeur obtenue. (3)

4. Indiquer l'emplacement des sites interstitiels octaédriques et les dénombrer. On localisera sur le schéma précédent (question 1) les sites octaédriques en indiquant leur emplacement par une croix.

Faire de même pour les sites interstitiels tétraédriques. Pour plus de clarté on ne localisera qu'un seul des sites tétraédriques dont on indiquera l'emplacement par un losange sur le schéma. (4)

5. Déterminer en fonction du rayon métallique du cuivre  $r_{Cu}$  les rayons maximaux respectifs des atomes pouvant se loger dans chacun de ces sites, sans déformation de la maille, puis calculer leur valeur numérique. (4)

*Le shibuichi est un alliage de cuivre et d'argent d'origine japonaise utilisé historiquement pour la fabrication de katanas (sabres japonais) puis en orfèvrerie et bijouterie. Le nom shibuichi signifie en japonais un quart ce qui correspond aux proportions originelles de l'alliage : 1 part d'argent pour 3 parts de cuivre en masse, soit un pourcentage massique de 25 % d'argent et 75 % de cuivre.*

6. Discuter, sachant que le rayon métallique de l'argent vaut  $r_{Ag} = 144$  pm, de l'insertion ou de la substitution potentielles (à l'état solide) de l'argent dans le cuivre. (1)

**Données :**

– Masses molaires atomiques (en g/mol) :

H	O	S	Fe	Cu	Ag
1,0	16,0	32,1	55,8	63,6	107,9

– Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J/K/mol}$ ,

– Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

**II ) Photocatalyse [CCP PC 2016]**

7. Le dioxyde de cérium, ou cérine, de formule  $\text{CeO}_2$ , est un semi-conducteur utilisé comme photocatalyseur puisqu'il absorbe fortement les radiations UV. Préciser le nombre d'oxydation de l'élément Ce dans  $\text{CeO}_2$ . Justifier de la stabilité de ce nombre d'oxydation en explicitant la configuration électronique externe de l'atome de cérium. À quel bloc appartient le cérium ? (3)
8. La cérine,  $\text{CeO}_2$ , cristallise dans une structure cubique de type fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) : les cations forment un réseau cubique à faces centrées (cfc) et les anions occupent tous les sites interstitiels tétraédriques. Représenter une maille de ce réseau cristallin. Préciser la valeur de la coordinence (nombre de voisins de charge opposée) des cations et celle des anions dans la cérine. Justifier. (4)
9. Calculer la masse volumique (en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de cet oxyde sachant que la longueur,  $a$ , de l'arête de la maille vaut 0,541 nm. (2)
10. Rappeler la condition de contact (de tangence) qui lie la longueur,  $a$ , de l'arête de la maille aux rayons ioniques,  $r_-$  et  $r_+$ , des anions et des cations constitutifs de la cérine. Calculer  $r_+$  sachant que  $r_-$  vaut 0,140 nm. Calculer la compacité du réseau dans lequel cristallise la cérine. (4)

**Données :**

– Numéros atomiques Z :

Élément	H	O	S	Co	Ce
Z	1	8	16	27	58

– Masses molaires atomiques M (g/mol) :

Élément	O	Ce
M (g/mol)	16,0	140,1

– Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

**III ) La galène [CCP PC Chimie 1 2014]**

*Le principal minerai de plomb est le sulfure de plomb  $PbS$ , ou galène, qui possède une structure de type chlorure de sodium  $NaCl$ . Les ions  $Cl^-$  occupent un réseau de type cfc et les ions  $Pb^{2+}$  se trouvent dans les sites octaédriques de cette structure.*

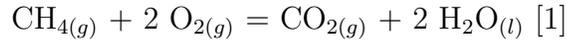
11. Indiquer sur trois schémas, en distinguant clairement les cations des anions pour la maille de  $PbS$ , les positions des centres des ions situés dans :
  - un plan correspondant à une face du cube ;
  - un plan parallèle à une face et passant par le centre du cube ;
  - un plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à la même face. (3)
12. Préciser le nombre d'entités  $PbS$  présentes dans la maille conventionnelle. Quelle est la coordinence cation-anion pour cette structure cristalline de type  $NaCl$  ? (2)
13. En admettant une tangence cation-anion, établir l'expression du paramètre de maille  $a$  en fonction des rayons des ions. Calculer une valeur numérique de  $a$ . (2)
14. Calculer la valeur minimale du rapport des rayons ioniques pour une structure de type  $NaCl$ . Cette condition est-elle vérifiée pour la galène ? (2)

**Données à 300 K :**

- Numéro atomique : C : 6 ; N : 7 ; O : 8 ; S : 16 ; Pb : 82.
- Rayon ionique en pm :  $R(Pb^{2+}) = 120$  ;  $R(S^{2-}) = 180$ .
- Masse molaire :  $M(PbS) = 240$  g/mol.
- Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>.
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314$  J/K/mol.

**IV ) Combustion du méthane [E3A PSI 2011]**

Considérons la réaction de combustion stoechiométrique du gaz naturel (assimilé à du méthane) dans le dioxygène :



15. Préciser la nature de cette réaction, ainsi que les rôles joués par le méthane et le dioxygène. Dans cette combustion, quel est le combustible et quel est le comburant ? (3)

16. A l'aide des données thermodynamiques fournies en annexe, calculer l'enthalpie standard de la réaction [1] à 298 K. (2)

17. Calculer le pouvoir calorifique du méthane  $Q$ , représentant l'énergie libérée par la combustion complète d'un volume d'un mètre-cube de méthane, initialement à 298 K, sous la pression  $P^o = 1$  bar ? (l'exprimer en MJ et en kWh) (3)

L'air sec renferme 20,95% de dioxygène, 78,09% de diazote et 0,96% d'argon (pourcentages molaires) et autres gaz rares. Afin de simplifier l'ensemble des calculs qui suivront, les proportions suivantes seront retenues : 20% pour le dioxygène et 80% pour le diazote.

18. Quel est le volume d'air nécessaire à la combustion complète d'un mètre-cube de méthane (à  $T = 298$  K et  $P^o = 1$  bar) ? (1)

19. Calculer la masse de méthane dont la combustion (à  $T = 298$  K et  $P^o = 1$  bar) peut libérer une énergie équivalente à une tep (tonne équivalent pétrole), soit l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole :  $1 \text{ tep} = 42.10^9 \text{ J}$ . (3)

Intéressons nous maintenant la réaction de combustion incomplète résultant du mélange non stoechiométrique  $\text{CH}_{4(g)} + \frac{3}{2} \text{O}_{2(g)}$ .

20. Ecrire cette réaction, notée [2], puis calculer l'enthalpie standard qui lui est associée. Analyser le résultat obtenu en termes de rendement énergétique et de fiabilité par rapport à la réaction de combustion [1]. (4)

**Données numériques générales :**

Masses molaires atomiques (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : H : 1,0 ; C : 12,0 ; N : 14,0 ; O : 16,0  
Constante des gaz parfaits : R = 8,31  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Données thermodynamiques à 298 K :**

Élément ou composé	Enthalpie standard de formation (298 K) ( $\Delta_f H^\circ$ ) en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Entropie molaire standard (298 K) ( $S^\circ$ ) en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{O}_{2(g)}$	0	205,0
$\text{N}_{2(g)}$	0	191,6
$\text{CH}_{4(g)}$	- 74,4	186,2
$\text{CO}_{(g)}$	- 110,5	197,6
$\text{CO}_{2(g)}$	- 393,5	213,6
$\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$	- 285,8	69,9
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	- 241,8	188,7

### V ) Étude comparative des différents carburants [CCP PSI 2018]

Les principaux combustibles automobiles sont :

- l'essence SP98 dont l'octane  $C_8H_{18}$  est le principal constituant ;
- le GPL (Gaz de Pétrole Liquéfié) constitué en proportion molaire d'environ 50% de propane  $C_3H_8$  et 50% de butane  $C_4H_{10}$ . Une mole de GPL se compose ainsi de 0,5 mole de propane et de 0,5 mole de butane ;
- le GNV (Gaz Naturel pour Véhicules) essentiellement constitué de méthane  $CH_4$ .

21. Écrire les réactions de combustion d'une mole de ces hydrocarbures par le dioxygène de l'air qui aboutit à la formation de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone. (3)

22. Évaluer pour la combustion du méthane l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H_1^o$  à 298 K. Commenter son signe. (2)

23. Pour les combustions respectives d'une mole de GPL et d'une mole d'essence SP98, on a  $\Delta_r H_2^o = -2351 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r H_3^o = -5068 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

En déduire pour chacun de ces trois combustibles, l'énergie libérée par mole de  $CO_2$  formée. (3)

24. Le « bonus écologique », allègement de taxe accordé pour le GPL, est-il de nature à contribuer à limiter les émissions de  $CO_2$  ? (1)

**Données :**

Enthalpies standard de formation :

Composé	$CH_{4(g)}$	$H_{2O(g)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H_i^o$ (kJ/mol)	-74,8	-241,8	-393,5

**VI ) Propulsion d'une fusée [E3A MP 2015]****A / Décomposition de l'hydrazine**

L'hydrazine est généralement utilisée seule comme monergol dans les moteurs à faible poussée (mais grande précision) permettant le positionnement sur orbite des satellites. La poussée est alors assurée par décomposition catalytique de l'hydrazine et non par combustion.

L'énergie chimique est fournie par les réactions de décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux :



25. Justifier que l'enthalpie standard de formation du diazote gazeux est nulle. (1)

26. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction de décomposition de l'hydrazine liquide en ammoniac et diazote gazeux. (2)

27. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? (1)

On considère que la variation d'enthalpie  $\Delta H$  due à la décomposition de l'hydrazine est intégralement utilisée pour la propulsion d'un satellite.

28. Déterminer l'enthalpie  $\Delta H_0$  libérée par la décomposition d'un volume  $V_0$  d'hydrazine en fonction de  $M(\text{N}_2\text{H}_4)$ ,  $\rho(\text{N}_2\text{H}_4)$ ,  $V_0$  et  $\Delta_r H^\circ$ . Effectuer l'application numérique pour  $V_0 = 1 \text{ L}$ . (4)

29. En déduire le volume d'hydrazine à embarquer pour assurer le positionnement (nécessitant une énergie  $E = 24 \text{ MJ}$ ) d'un satellite sur son orbite. (1)

**B / Intérêt de propergols**

La monométhylhydrazine  $\text{CH}_6\text{N}_2$  et la diméthylhydrazine asymétrique  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ , molécules dérivées de l'hydrazine, sont des propergols pour fusées utilisés notamment par le programme spatial européen Ariane en association avec le peroxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}_4$  qui est le comburant.

Le pouvoir de propulsion d'un propergol est directement lié à la quantité de produits gazeux émis par sa combustion pour un gramme de mélange stœchiométrique propergol/comburant.

30. Sachant que la réaction de  $\text{N}_2\text{O}_4$  avec chacune des hydrazines  $\text{CH}_6\text{N}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  conduit à la formation de diazote, de dioxyde de carbone et d'eau (sous forme gazeuse), écrire les équations bilan des réactions correspondantes (avec un coefficient stœchiométrique unité pour la molécule dérivée de l'hydrazine). (2)

31. Déterminer littéralement la quantité de matière  $n_1$  de monométhylhydrazine contenue dans  $m_0 = 1 \text{ g}$  de mélange stœchiométrique monométhylhydrazine / peroxyde d'azote. Effectuer l'application numérique. (3)

32. En déduire la quantité de matière  $n_{1,gaz}$  de produits gazeux émise par la combustion d'un gramme de ce mélange. (2)

33. Déterminer de même la quantité de matière  $n_{2,gaz}$  de produits gazeux émise par la combustion d'un gramme du mélange diméthylhydrazine asymétrique / peroxyde d'azote. (3)

34. Déduire du rapport  $\frac{n_{1,gaz}}{n_{2,gaz}}$  le meilleur propergol. (1)

*Données :*

- *potentiel standard* :  $E_{N_2/N_2H_5^+}^0 = -0,20 V$  (extrapolé à  $pH = 0$ )
- *enthalpie standard de formation* (à 298 K) :  $\Delta_f H_{NH_3(g)}^0 = -46,2 kJ \cdot mol^{-1}$
- *enthalpie standard de formation* (à 298 K) :  $\Delta_f H_{N_2H_4(l)}^0 = 50,6 kJ \cdot mol^{-1}$
- *masse volumique* :  $\rho_{N_2H_4} = 1,0 kg \cdot L^{-1}$
- *masse molaire* :  $M_{N_2H_4} = 32 g \cdot mol^{-1}$
- *masse molaire* :  $M_{CH_6N_2} = 46 g \cdot mol^{-1}$
- *masse molaire* :  $M_{C_2H_8N_2} = 60 g \cdot mol^{-1}$
- *masse molaire* :  $M_{N_2O_4} = 92 g \cdot mol^{-1}$