Durée : 3 heures

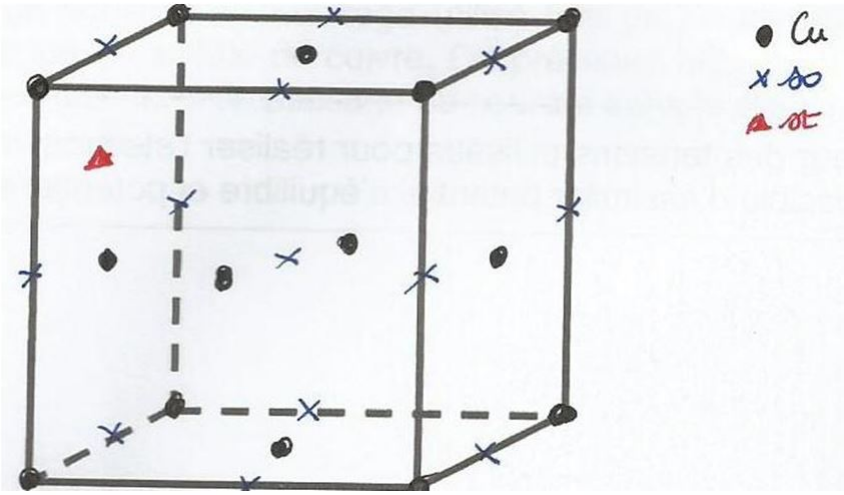
Le sujet comporte 34 questions pour un total de 84 points. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

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 $a = 3,62.10^{-10}$ *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)

Solution: La maille du cuivre est :



La coordinence du cuivre est de 12.

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

Solution: Il y a tangence des atomes selon la diagonale d'une face : $4.r_{Cu} = a\sqrt{2}$. L'application numérique donne $r_{Cu} = 128$ pm.

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

> **Solution:** Il y a 4 atomes par maille.
>
> La compacité de la maille vaut $C = 0,74$. L'empilement est donc compact.

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)

> **Solution:** Il y a 4 sites octaédriques (milieu des arêtes + centre du cube) et 8 sites tétraèdriques (centre des cubes de côté a/2).

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)

> **Solution:** Pour un site octaèdrique : $a = 2.r_{Cu} + 2.r_o$. L'application numérique donne : $r_o = 53$ pm.
>
> Pour un site tétraèdrique : $a\dfrac{\sqrt{3}}{4} = r_{Cu} + r_t$. L'application numérique donne : $r_t = 29$ pm.

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)

> **Solution:** Le rayon atomique de l'argent est trop important pour s'insérer dans un des sites cristallographiques. Il s'agit donc d'un alliage de substitution.

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 : $R = 8,314$ J/K/mol,

– Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022.10^{23}$ mol^{-1}

II) Photocatalyse [CCP PC 2016]

7. Le dioxyde de cérium, ou cérine, de formule 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 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)

Solution: Le nombre d'oxydation de l'atome d'oxygène est $-II$. On en déduit le nombre d'oxydation du cerium : $no(Ce) = +IV$.

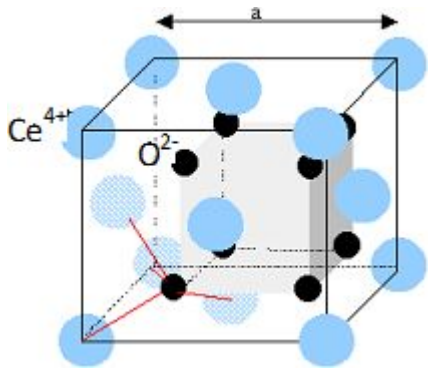
La configuration électronique du cerium est :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^2.$$

Le cerium appartient au bloc f.

8. La cérine, CeO_2, cristallise dans une structure cubique de type fluorine (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)

Solution: La maille est :



Chaque anion (site tétraèdrique) est entouré par 4 cations . Chaque cation (au sommet) est entouré par 8 anions.

9. Calculer la masse volumique (en kg.m^{-3}) de cet oxyde sachant que la longueur, a, de l'arête de la maille vaut 0,541 nm. (2)

Solution: La masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{4.M(Ce) + 8M(O)}{6,02.10^{23}.a^3}.10^{-3} = \frac{4.M(Ce) + 8M(O)}{6,02.10^{23}.(0,541.10^{-9})^3}.10^{-3}$$

L'applicationn numérique donne $\rho = 7222$ kg.m^{-3}.

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)

Solution: La condition de contact est : $r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4}$.

L'application numérique donne $r_+ = 94,3$ pm.

La compacité vaut : $C = \frac{4\frac{4}{3}\pi r_+^3 + 8\frac{4}{3}\pi r_-^3}{a^3} = 0,67$.

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 : $N_A = 6,02.10^{23}$ mol^{-1}.

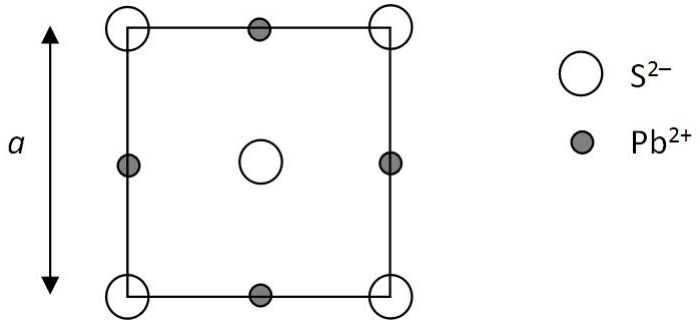
III) La galène [CCP PC Chimie 1 2014]

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 Na^+ se trouvent dans les sites octaédriques de cette structure.

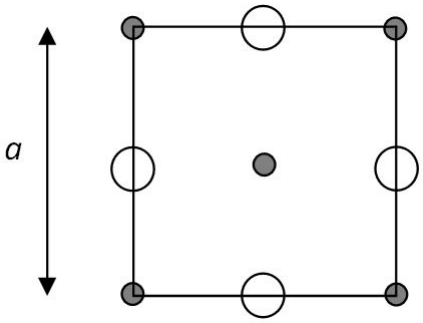
11. Indiquer sur trois schémas, en distinguant clairement les cations des anions pour la maille de PbS, les positions des centres des ions situés dans :
   - un plan correspondant à une face du cube ;
   - un plan parallèle à une face et passant par le centre du cube ;
   - un plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à la même face. (3)

Solution: Les différents plan sont :

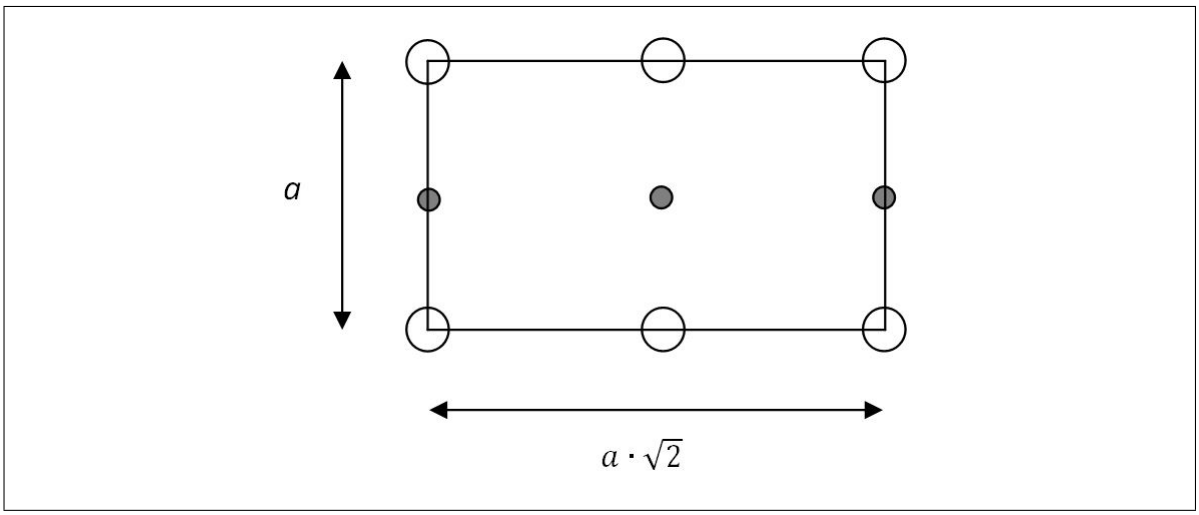
- plan correspondant à une face du cube :



- plan parallèle à une face et passant par le centre du cube :



- plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à la même face :



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)

Solution: Il y a 4 unités PbS par maille.

La coordinence vaut 6 (sites octaédriques).

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)

Solution: L'expression du paramètre de maille a est : $2.R(Pb^{2+}) + 2.R(S^{2-}) = a$. L'application numérique donne $a = 600$ pm.

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)

Solution: La relation de non-contact entre anions s'écrit : $4.R(S^{2-}) = a\sqrt{2}$. On arrive au rapport de rayon : $\dfrac{R(Pb^{2+})}{R(S^{2-})} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$.

Cette condition est vérifiée pour la galène : $\dfrac{R(Pb^{2+})}{R(S^{2-})} = 0,67$.

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 : $N_A = 6,02.10^{23}$ mol^{-1}.
- 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 :

$$CH_{4(g)} + 2\ O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(l)}\ [1]$$

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)

Solution: Il s'agit d'une oxydo-réduction : l'oxydant est le dioxygène et le méthane est le réducteur. Le combustible est le méthane et le comburant est le dioxygène.

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

Solution: On trouve $\Delta_r H^o = -890,7$ kJ/mol.

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)

Solution: On calcule le nombre de moles de méthane :

$$n(CH_4) = \frac{P.V}{R.T} = 40,4 \text{ mol.}$$

La combustion étant totale, la chaleur libérée vaut :

$$Q = \Delta_r H^o.n(CH_4) = -36 \text{ MJ.}$$

Pour la conversion en kWh :

$$1Wh = 1.3600 = 3600 \text{ J.}$$

Donc $Q = -10$ kWh.

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)

Solution: Pour 1 m^3 de méthane, il faut utiliser 2 m^3 de dioxygène donc 10 m^3 d'air.

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 tep = 42.10^9 J. (3)

Solution: On calcule déjà le nombre de moles de méthane nécessaire :

$$n(CH_4) = \frac{Q}{\Delta_r H^o} = \frac{-42.10^9}{-890,7.10^3} = 4,7.10^4 \text{ mol.}$$

La masse molaire du méthane vaut M = 16 g/mol, donc la masse de méthane nécessaire est :

$$m(CH_4) = 752 \text{ kg}$$

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

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)

Solution: La réaction est :

$$CH_{4(g)} + \frac{3}{2}\ O_{2(g)} = 2\ H_2O_{(g)} + CO_{(g)}.$$

On trouve $\Delta_r H_2^o = -607,7$ kJ/mol.

La réaction [2] est moins énergétique que la réaction [1]. Elle est moins fiable car elle produit le gaz toxique CO.

Données numériques générales :

Masses molaires atomiques (en $g.mol^{-1}$) : H : 1,0 ; C : 12,0 ; N : 14,0 ; O : 16,0

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Données thermodynamiques à 298 K :

Elément ou composé	Enthalpie standard de formation (298 K) ($\Delta_f H°$) en $kJ.mol^{-1}$	Entropie molaire standard (298 K) ($S°$) en $J.K^{-1}.mol^{-1}$
$O_{2(g)}$	0	205,0
$N_{2(g)}$	0	191,6
$CH_{4(g)}$	– 74,4	186,2
$CO_{(g)}$	– 110,5	197,6
$CO_{2(g)}$	– 393,5	213,6
$H_2O_{(liq)}$	– 285,8	69,9
$H_2O_{(g)}$	– 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)

Solution: Les réactions de combustion sont :
– SP98 : $C_8H_{18} + \frac{25}{2}\ O_{2(g)} = 8\ CO_{2(g)} + 9\ H_2O_{(g)}$.
– GPL : $\frac{1}{2}\ C_3H_8 + \frac{1}{2}\ C_4H_{10} + \frac{23}{4}\ O_{2(g)} = \frac{7}{2}\ CO_{2(g)} + \frac{9}{2}\ H_2O_{(g)}$.
– GNV : $CH_4 + 2\ O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(g)}$.

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

Solution: L'enthalpie de réaction s'écrit à l'aide de la loi de Hess :

$$\Delta_r H_1^o = \sum_i \nu_i . \Delta_f H_i^o.$$

L'application numérique donne : $\Delta_r H_1^o = -802,3$ kJ/mol.

L'enthalpie standard de réaction est négative, la réaction fournit donc de la chaleur (exothermique).

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

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

Solution: La réaction d'oxydation du méthane donne une mole de CO_2 par mole de méthane consommé. L'énergie liberée pour une mole de CO_2 formée est donc :

$$Q_1 = -802,3 \text{ kJ}.$$

La réaction d'oxydation du GPL donne $\frac{7}{2}$ moles de CO_2 par mole de GPL consommé. L'énergie liberée pour une mole de CO_2 formée est donc :

$$Q_2 = -\frac{2351}{7/2} = -671,7 \text{ kJ}.$$

La réaction d'oxydation du SP98 donne 8 moles de CO_2 par mole de SP98 consommé. L'énergie liberée pour une mole de CO_2 formée est donc :

$$Q_3 = -\frac{5068}{8} = -633,5 \text{ kJ}.$$

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)

Solution: Le GPL permet d'obtenir une combustion plus énergétique par mole de CO_2 formée que l'essence. Il contribue donc à limiter les émissions de CO_2.

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 :

$$3\ N_2H_{4(l)} = 4\ NH_{3(g)} + N_{2(g)}.$$

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

Solution: Il est dans son état standard de référence.

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

Solution: D'après la loi de Hess, $\Delta_r H^o = -337$ kJ/mol.

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

Solution: La réaction est exothermique.

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

28. Déterminer l'enthalpie ΔH_0 libérée par la décomposition d'un volume V_0 d'hydrazine en fonction de $M(N_2H_4)$, $\rho(N_2H_4)$, V_0 et $\Delta_r H^o$. Effectuer l'application numérique pour $V_0 = 1$ L. (4)

Solution: La quantité de matière d'hydrazine dans un volume V_0 s'écrit :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho.V}{M}.$$

Lorsque la décomposition est totale, l'avancement final est :

$$\xi = \frac{n}{3}.$$

Ainsi, l'enthalpie libérée par la décomposition de l'hydrazine est l'opposé de celle nécessaire à la réaction :

$$\Delta H_0 = -\xi.\Delta_r H^o = -\frac{\rho(N_2H_4).V_0}{3.M(N_2H_4)}.\Delta_r H^o.$$

Numériquement, on trouve $\Delta H_0 = 3,5$ MJ.

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

Solution: Le volume à embarquer, exprimée en litres, est $V = \dfrac{E}{\Delta H_0} = 6,9$ L.

B / Intérêt de propergols

La monométhylhydrazine CH_6N_2 et la diméthylhydrazine asymétrique $C_2H_8N_2$, 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 N_2O_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 N_2O_4 avec chacune des hydrazines CH_6N_2 et $C_2H_8N_2$ 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)

Solution:

$CH_6N_2 + \frac{5}{4}\ N_2\ O_4 = \frac{9}{4}\ N_2 + 3\ H_2O + CO_2.$

$C_2H_8N_2 + 2\ N_2O_4 = 3\ N_2 + 4\ H_2O + 2\ CO_2.$

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

Solution: On détermine la quantité n_1 de monométhylhydrazine dans une masse $m_0 = 1$ g de mélange :

$$n_1.M(CH_6N_2) + \frac{5}{4}n_1.M(N_2O_4) = m_0.$$

On a donc :

$$n_1 = \frac{m_0}{M(CH_6N_2) + \frac{5}{4}.M(N_2O_4)}.$$

On trouve $n_1 = 6,21$ mmol.

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

Solution: On en déduit la quantité de produits gazeux émis par la combustion :

$$n_{1,gaz} = (\frac{9}{4} + 3 + 1).n_1 = 38,8 \text{ mmol}.$$

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)

Solution: De même, on cherche la quantité n_2 de diméthylhydrazine dans une masse $m = 1$ g de mélange :

$$n_2 = \frac{m_0}{M_(C_2H_8N_2) + 2M_(N_2O_4)} = 4,10 \text{ mmol}.$$

On en déduit la quantité de produits gazeux émis par la combustion :

$$n_{2,gaz} = (3 + 4 + 2)n_2 = 36,9 \text{ mmol}.$$

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

Solution: En considérant le rapport $\frac{n_{1,gaz}}{n_{2,gaz}} = 1,05$, la monométhylhydrazine constitue le meilleur propergol.

Données :

- *potentiel standard :* $E^0_{N_2/N_2H_5^+} = -0{,}20\ V$ *(extrapolé à* $pH = 0$*)*
- *enthalpie standard de formation (à* $298\ K$*) :* $\Delta_f H^0_{NH_{3(g)}} = -46{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}$
- *enthalpie standard de formation (à* $298\ K$*) :* $\Delta_f H^0_{N_2H_{4(l)}} = 50{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}$
- *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 :* $M_{N_2O_4} = 92\ g \cdot mol^{-1}$