

DS n°5

Remarques générales sur la présentation des copies de Concours :

- La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies.
- On veillera tout particulièrement au respect du nombre de chiffres significatifs.
- Les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte.
- Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.
- Pour plus de clarté dans la présentation, **il est impératif de changer de copie pour chaque problème ou exercice et de numérotter vos copies (1/N, 2/N...)**

Les questions précédées du pictogramme  vues en Cours ou TD sont comptées double

L'usage des calculatrices est interdit

PROBLEME N°1 : PROPRIETES DU CUIVRE ET DE SES OXYDES

(Extrait de l'épreuve de Chimie du Concours Banque PT 2017)

Le cuivre est un des rares métaux qui existent à l'état natif (nombre d'oxydation zéro).

C'est pour cette raison qu'il fut avec l'or l'un des premiers utilisés par l'homme.

Ce sujet comporte deux parties indépendantes :

- A : Etude des propriétés atomiques du cuivre
- B : Etude du passage du minéral au métal

On donne quelques documents relatifs à l'élément cuivre :

Document n°1 : Unité de masse atomique unifiée

L'unité de masse atomique unifiée de symbole « u » est une unité de mesure standard, utilisée pour exprimer la masse des atomes et des molécules. Elle est définie comme un douzième de la masse d'un atome du nucléide ^{12}C (carbone), non lié, au repos et dans son état fondamental. Un atome de ^{12}C a une masse d'exactement 12 u.

Une mole d'atomes de ^{12}C (N_A atomes, où N_A désigne le nombre d'Avogadro) a une masse d'exactement 12 g. 1 u vaut approximativement $1,660538921 \times 10^{-27}$ kg.

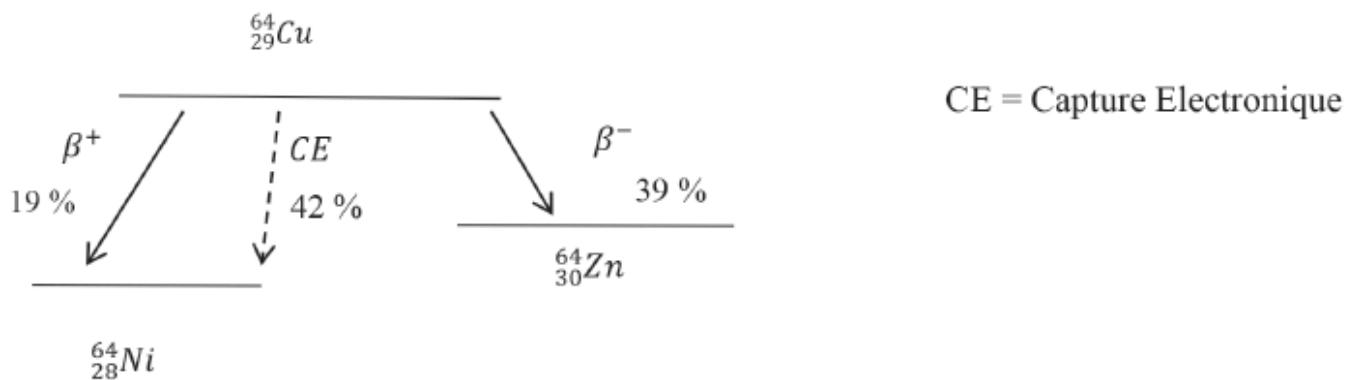
La masse moyenne d'un nucléon dépend du nombre total de nucléons dans le noyau atomique, en raison du défaut de masse. C'est pourquoi la masse d'un proton ou d'un neutron pris séparément est strictement supérieure à 1 u.

Document n°2 : Isotopes du cuivre

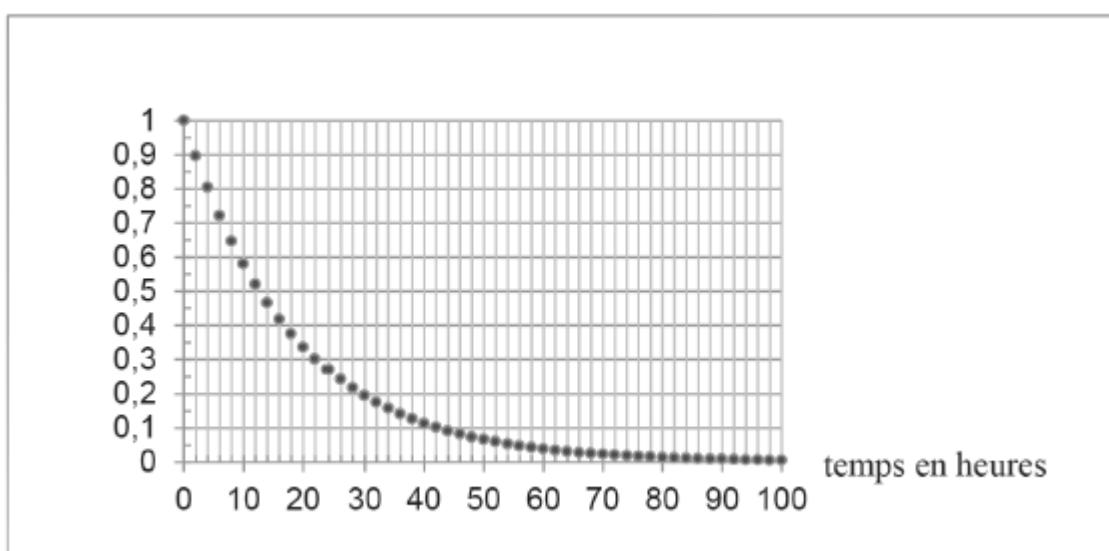
Le cuivre, de numéro atomique 29, possède 29 isotopes connus, de nombre de masse variant de 52 à 80. Parmi ces isotopes, deux sont stables, ^{63}Cu et ^{65}Cu . Ces deux isotopes constituent l'ensemble du cuivre naturel dans une proportion d'environ 70/30.

Les 27 autres isotopes sont radioactifs et ne sont produits qu'artificiellement. Parmi eux, le plus stable est ^{67}Cu avec une demi-vie de 61,83 heures. Le moins stable est ^{54}Cu avec une demi-vie d'environ 75 ns. La plupart des autres isotopes ont une demi-vie inférieure à une minute.

Document n°3 : Schéma de désintégration du cuivre



Document n°4 : Relevé expérimental de la fraction de cuivre 64 restant



A : Propriétés atomiques :

A-1 : L'élément cuivre :

- Quel est le numéro atomique du cuivre ? A quoi correspond-il ? Quels sont les nombres de neutrons et de protons du noyau de cuivre de l'isotope majoritairement présent dans le cuivre naturel ?
- Donner la configuration électronique fondamentale du zinc, situé à droite du cuivre dans la même période. Expliciter les règles appliquées.
- Estimer une valeur du nombre d'Avogadro à partir des données.

A-2 : Isotopes naturels :

- Rappeler la définition d'un isotope. Quels sont les isotopes naturels du cuivre ?
- Estimer leur masse atomique en fonction de l'unité de masse atomique.
- Estimer la masse molaire du cuivre naturel.

A-3 : Isotopes radioactifs :

Donnée : $\ln(2) = 0,69$

On utilise en médecine des isotopes radioactifs du cuivre :

On propose d'étudier la désintégration du cuivre 64 à l'aide de la courbe de désintégration donnant la fraction de cuivre 64 restant par rapport à sa valeur initiale.

- a) Quel est la valeur du temps de demi réaction ($t_{\frac{1}{2}}$) ?
- b) Quelle est la fraction de cuivre 64 restant pour $t_1 = 2 \times t_{\frac{1}{2}}$ et $t_2 = 3 \times t_{\frac{1}{2}}$?
- c) En supposant que la désintégration est d'ordre 1, établir la loi donnant la fraction en cuivre $64 \times(t)$ en fonction du temps. Vérifier cette loi avec les valeurs du A.3b).
- d) Déterminer la valeur (un chiffre significatif) de la constante de désintégration (ou constante radioactive).

A-4 : Structure cristalline :

Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées de paramètre de maille $a = 3,60 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. On supposera que les atomes de cuivre les plus proches sont en contact.

- a) Représenter la maille.
- b) Exprimer le rayon atomique du cuivre en fonction de a .
- c) Combien une maille contient-elle d'atomes de cuivre ?
- d) Définir et exprimer la compacité du cuivre.
- e) Etablir l'expression littérale de la masse volumique du cuivre en fonction de a , N_A et M_{Cu} .

B : Passage du minéral au métal :

Il existe de nombreux minéraux de cuivre. On rencontre des composés simples oxydés et souvent sulfurés comme Cu_2S , CuS , Cu_2O , CuO . Ils sont souvent plus complexes, tels la chalcopyrite ou la malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Dans tous ces composés, le soufre, quand il est présent, est sous forme d'anion sulfure S^{2-} .

Elément	S	Fe	Cu
M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	32,06	55,84	63,55

Ions	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cu^+	Cu^{2+}
Rayon ionique en pm	78	64	96	70

B-1 : Etude d'un minéral de cuivre : la chalcopyrite :

La chalcopyrite est un minéral mixte de cuivre et de fer de formule chimique : CuFe_xS_y avec x et y des entiers.

La chalcopyrite peut être décrite par un réseau cubique à faces centrées d'ions sulfure S^{2-} .

Une analyse a permis d'établir la composition massique de ce minéral : il contient environ un tiers de cuivre, un peu plus d'un tiers de soufre et un peu moins d'un tiers de fer.

- a) Identifier les entiers x et y . Donner ensuite la formule chimique de la chalcopyrite.
- b) Une étude cristallographique a permis d'établir que les cations n'ont pas le même nombre d'oxydation. En déduire les nombres d'oxydation des ions fer et cuivre dans ce minéral.
- c) Représenter les sites tétraédriques de la maille d'ions sulfure. Quel est le nombre de sites tétraédriques par maille ?

On étudie dans ce sujet une structure simplifiée de la chalcopyrite, on considère que le réseau des anions est parfaitement cubique à faces centrées et que le paramètre de maille est environ égal à 528 pm.

- d) Sachant que les ions sulfure ont un rayon de 180 pm, la structure formée par les anions est-elle compacte ? $530 \sqrt{2} \approx 750$ $530 \sqrt{3} \approx 920$
- e) Quel est le rayon maximal d'un cation s'insérant dans un site tétraédrique du réseau d'ions sulfure. On trouve un rayon inférieur à 60 pm.
- f) Comparer le résultat obtenu avec les données : que peut-on en déduire ?

B-2 : Obtention du cuivre métallique :

Données thermodynamiques à 298 K :

Constituant physico-chimique	Enthalpies standard de formation en $kJ.mol^{-1}$	Entropies molaires standard en $J.K^{-1}.mol^{-1}$
$Cu_{(s)}$	0	+33
$Cu_2S_{(s)}$	-80	+121
$O_{2(g)}$	0	+205
$SO_{2(g)}$	-297	+248

Les enthalpies standard de réaction et les entropies standard de réaction sont considérées comme indépendantes de la température.

L'obtention du cuivre métallique à partir de la chalcopyrite débute par une première étape de grillage de la chalcopyrite $CuFe_xS_y$ par du dioxygène gazeux. Cette réaction produit des sulfures solides de cuivre Cu_2S et de fer FeS ainsi que du dioxyde de soufre gazeux.

Un des procédés de transformation du sulfure de cuivre consiste à traiter ensuite $Cu_2S_{(s)}$ par le dioxygène gazeux, produisant ainsi du cuivre métallique $Cu_{(s)}$ et du dioxyde de soufre $SO_{2(g)}$.

- Etablir l'équation (1) de la réaction de grillage de la chalcopyrite $CuFe_xS_y$ en fonction des variables x et y.
- Etablir l'équation (1) en tenant compte des valeurs entières de x et de y.
- Etablir l'équation (2) de la réaction de $Cu_2S_{(s)}$ avec le dioxygène gazeux.
- Exprimer le quotient de réaction de la réaction (2).
- Expliquer pourquoi les enthalpies standard de formation de $Cu_{(s)}$ et de $O_{2(g)}$ sont nulles à 298 K.
- Calculer l'enthalpie standard de réaction de l'étape (2). Enoncer la loi utilisée. Commenter le signe.
- Calculer l'entropie standard de réaction de l'étape (2).
- Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction Δ_rG° sous la forme d'une expression semi numérique.
- Exprimer K_2° la constante d'équilibre de la réaction (2) en fonction des grandeurs thermodynamiques précédentes.
- On introduit à 900 K dans un récipient indéformable de volume V, un excès de sulfure de cuivre et de l'air sous pression atmosphérique.
Quelle est la pression partielle du dioxygène dans l'air ?
Exprimer la quantité initiale n_1 de dioxygène en fonction des paramètres nécessaires.
Exprimer la quantité n_2 de dioxyde de soufre formé en fonction de K_2° et de n_1 .
- Déplacement d'équilibre
Calculer la variance de l'équilibre pour une composition initiale quelconque.
Dans quel sens se déplace l'équilibre :
 - si on augmente la température à pression constante ?
 - si on augmente la quantité de Cu_2S solide à température et pression constantes ?
 - si on augmente la pression à température constante ?

PROBLEME N°2: CUMULONIMBUS PAR TEMPS D'ORAGE

DOCUMENT 1 (d'après le site Web Wikipédia » <http://fr.wikipedia.org/wiki/Nuage>)

En météorologie, un nuage est une masse visible constituée d'une grande quantité de gouttelettes d'eau (parfois de cristaux de glace associés à des aérosols chimiques ou des minéraux) en suspension dans l'atmosphère au-dessus de la surface de la planète. La formation du nuage orageux (ou cumulonimbus) (figure 1) est favorisée par des conditions chaudes et humides à la surface du sol, mais plus froides et sèches en altitude. Ce nuage est «burré» de charges électriques avec une répartition bien spécifique. Selon un processus complexe, les charges positives se concentrent plutôt au sommet du nuage et les charges négatives à la base. Au voisinage du sol, sous le cumulonimbus, l'atmosphère se charge positivement par influence.

Seul le cumulonimbus est générateur d'orages.



Figure 1 (Wikipédia - Cliché : Simo Rasanen)

Il s'agit, dans cet exercice, de modéliser la répartition des charges électriques positives et négatives au sein du cumulonimbus (figure 2) et d'envisager l'apparition de la foudre. L'espace est rapporté, en coordonnées cartésiennes, à un repère orthonormé direct (Ox , Oy , Oz) de base (\vec{e}_x , \vec{e}_y , \vec{e}_z).

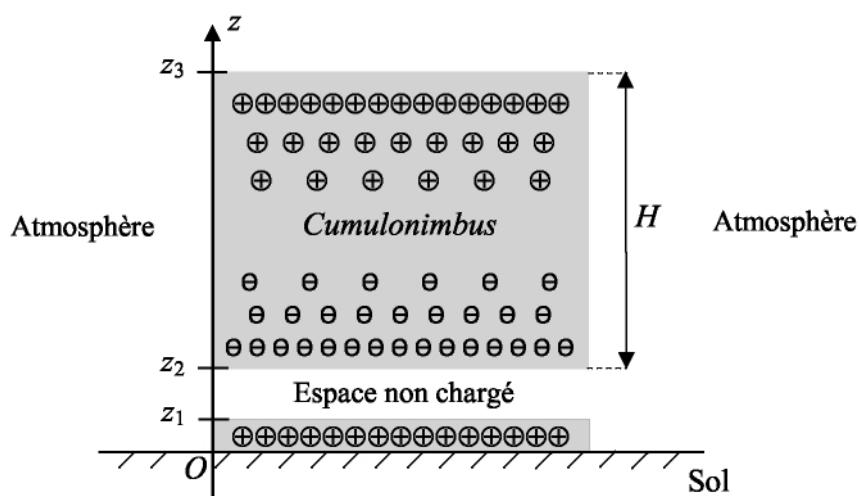


Figure 2

Hypothèses de travail

- Le nuage est un cylindre d'axe vertical (vecteur \vec{e}_z), de surface de base S et de hauteur $H = z_3 - z_2$.
- À l'intérieur du cumulonimbus ($z_2 < z < z_3$), la densité volumique de charges $\rho(z)$ est une fonction affine de l'altitude : $\rho(z) = \frac{\rho_m}{H} [2z - (z_2 + z_3)]$, avec ρ_m constante positive.
- La densité volumique $\rho_0 > 0$ de charges au voisinage du sol, dans l'épaisseur $0 < z < z_1$, est uniforme.
- Les effets de bord sont négligés.
- La norme du champ électrique $E(z = 0)$ et le potentiel $V(z = 0)$ sont supposés nuls au ras du sol.
- La permittivité diélectrique, considérée uniforme et constante dans toute l'atmosphère, vaut ϵ_0

Données numériques

$$\epsilon_0 \approx 9 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$$

$$\rho_m = 1,0 \times 10^{-9} \text{ C m}^{-3}$$

Des mesures donnent :

à l'altitude z_1 , $E(z_1) = +5,0 \times 10^4 \text{ V m}^{-1}$;

au centre du nuage $E\left(\frac{z_2 + z_3}{2}\right) = -2,5 \times 10^5 \text{ V}^{-1}$ valeur maximale du champ (en valeur absolue),

$$z_1 = 2,5 \times 10^2 \text{ m} ; z_2 = 1,0 \times 10^3 \text{ m} ; z_3 = 1,1 \times 10^4 \text{ m} ; S = 2,0 \times 10^7 \text{ m}^2$$

I. Champ et potentiel à l'intérieur et à proximité du nuage

1) Montrer qu'en tout point M de l'espace le champ électrique peut s'écrire $\vec{E}(M) = E(z) \cdot \vec{e}_z$

2). Enoncer le théorème de Gauss. En déduire, en fonction des données de l'énoncé, le champ électrique $E(z)$:

- dans l'espace chargé, défini par $0 < z < z_1$;
- dans l'espace non chargé sous le nuage, c'est-à-dire pour $z_1 < z < z_2$;
- à l'intérieur du cumulonimbus, c'est-à-dire pour $z_2 < z < z_3$

3) Le champ électrique $E(z)$ est-il continu ? Tracer l'allure de la courbe représentative de la fonction $E(z)$ pour $0 < z < z_3$.

4). Applications numériques

Calculer :

- la densité volumique de charge ρ_0 ;
- la charge totale Q_0 contenue sous le nuage, entre $z = 0$ et $z = z_1$;
- la charge totale négative $-Q$ portée par la moitié inférieure du cumulonimbus.

5). La foudre est un phénomène naturel de décharge électrique qui se produit lorsque la différence de potentiel, entre deux nuages d'orage voisins ou entre un nuage et la terre, engendre un champ électrostatique (électrique) égal ou supérieur, en valeur absolue, à la valeur $E_d = 10^6 \text{ V m}^{-1}$ dans de l'air humide. Dans ces conditions, le champ, qualifié de champ disruptif, est responsable de l'ionisation des molécules d'air environnantes et de la formation d'un milieu conducteur propice aux déplacements des charges électriques, donc de l'apparition de la foudre.

Y a-t-il, dans l'espace considéré depuis le début de l'exercice, des zones où le champ électrique est disruptif?

6) Rappeler la relation entre le potentiel $V(z)$ et le champ électrique $E(z)$. En déduire les expressions de $V(z)$ entre la terre et le nuage, c'est-à-dire :

- dans l'espace chargé, défini par $0 < z < z_1$;
- dans la zone dépourvue de charges, si $z_1 < z < z_2$.

On rappelle que le potentiel est nul au sol par convention

7). Application numérique : calculer la différence de potentiel $U = V(z_2) - V(z = 0)$ entre la base du nuage ($z = z_2$) et le sol ($z = 0 \text{ m}$).

II. Effet de pointe, ionisation et foudre

DOCUMENT 2 (d'après le site Web Wikipédia »<http://fr.wikipedia.org/wiki/Foudre>)

Lorsque des charges électriques négatives descendant du nuage, elles cherchent à rejoindre le sol au plus court, en empruntant cependant un chemin de bonne conductivité. L'air étant un isolant, elles profitent de tout ce qui leur offre une moindre résistance électrique pour rejoindre le sol.

Les charges positives accumulées sous l'orage au voisinage du sol ($0 < z \leq z_1$), en réponse à l'approche de la charge négative nuageuse, ont tendance à se concentrer sur des objets élevés et pointus, tels que les arbres, les poteaux et les bâtiments, un phénomène que tentent d'exploiter les paratonnerres. Cette concentration de charges a pour conséquence une augmentation importante du champ électrique local. Ce phénomène physique, nommé «effet de pointe» (aussi appelé «pouvoir des pointes»), vient du fait que le champ électrique est plus fort au voisinage d'une pointe conductrice chargée de petit rayon de courbure R . Un champ E intense ($|E| \geq E_d = 10^6 \text{ V m}^{-1}$) peut avoir pour conséquence l'ionisation des molécules d'air et ainsi la mise à disposition d'un canal ionisé (nommé traceur) propice au déplacement de la charge négative colossale en provenance du nuage. L'éclair va pouvoir relier le ciel au sol. C'est le coup de foudre.

L'objet pointu peut être modélisé par une petite sphère conductrice, de centre Ω et de rayon R , portant la charge q .

8) Calculer le champ électrique et le potentiel électrostatiques en un point M extérieur à la boule.

En déduire qu'en un point M tout proche de la surface de la sphère conductrice ($r = R^+$), on peut écrire :

$$\|\vec{E}(R^+)\| = \frac{|V(R^+)|}{R}$$

On choisira l'origine des potentiels à l'infini.

9) Maintenue à l'altitude z , cette sphère se porte rapidement au potentiel local $V(z)$. Exprimer, en fonction de z et des données de l'énoncé, le rayon de courbure $R_d(z)$ de la sphère capable de créer le champ disruptif E_d au voisinage du sol (c'est-à-dire pour $0 < z \leq z_1$).

10) L'expérience du cerf-volant de Benjamin Franklin.

L'expérience du cerf-volant de Franklin est une expérience célèbre proposée par Benjamin Franklin en 1750, et visant à prouver la nature électrique des éclairs. Son protocole opératoire faire voler un cerf-volant durant un orage pour le faire frapper par la foudre frappa les imaginations et le rendit célèbre.

a) Sous le cumulonimbus de la partie I, la clé, assimilée à une sphère de rayon de courbure $R_p = 5,0 \times 10^{-3} \text{ m}$ est accrochée à l'extrémité d'un cerf-volant volant à l'altitude $z = 10 \text{ m}$.

La densité volumique de charges locales est estimée à $\rho_0 = 1,8 \times 10^{-9} \text{ C m}^{-3}$.

La clé risque-t-elle d'ioniser l'air en favorisant une décharge disruptive et un déclenchement de la foudre ?

b) Dans une lettre où il décrit son expérience, Benjamin Franklin écrit

« *Il faut élever ce cerf-volant lorsqu'on est menacé de tonnerre, et la personne qui tient la corde doit être en dedans d'une porte ou d'une fenêtre, ou sous quelque abri, en sorte que le ruban ne puisse pas être mouillé, et l'on prendra garde que la ficelle ne touche pas les bords de la porte ou de la fenêtre* »

Expliquer les raisons de ces précautions expérimentales.

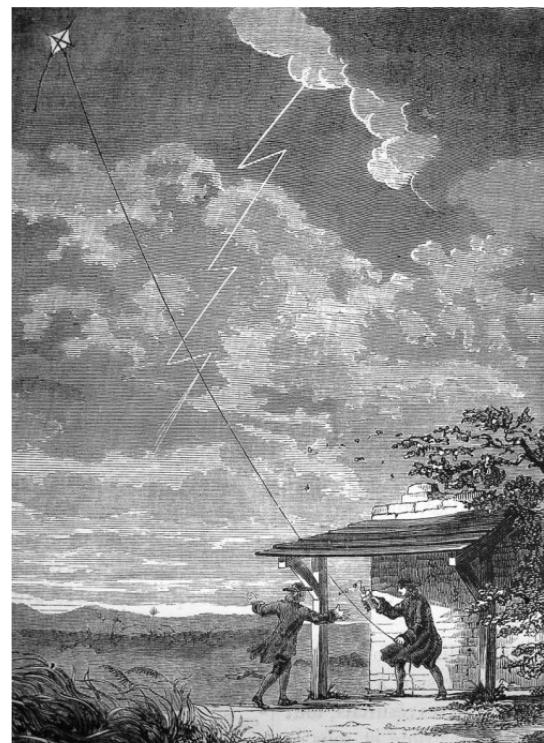


Figure 3 : Expérience de Benjamin Franklin

La question suivante est moins guidée et demande une prise d'initiative qui sera largement valorisée dans l'évaluation.

11) Récupérer l'énergie des éclairs ?

Combien de temps pourrait-on faire avancer un TGV en récupérant durant un an toute l'énergie issue des éclairs frappant une grande ville française ?

Cette résolution de problème devra présenter de manière claire une démarche scientifique basée, d'une part sur les documents fournis, d'autre part sur vos connaissances.

Toute tentative de réponse pertinente, même incomplète, sera prise en compte lors de la notation.

DOCUMENT 3 (d'après un article de « *CultureSciences-physiques : quelle est l'origine des orages ?* »)

Les nuages d'orage sont des cumulonimbus, gros nuages en forme d'enclume ou de hautes tours. Ils sont composés à la fois d'eau et de glace. Lors des orages, le cumulonimbus est fortement chargé électriquement. Globalement, le sommet du nuage est chargé positivement alors que sa base est négative. La partie du nuage qui se trouve en regard avec la terre étant chargée négativement, le sol se charge positivement par influence.

Par temps d'orage, on peut comparer le système {base du nuage - sol} à un gigantesque condensateur constitué par l'air placé entre le bas du nuage et le sol. L'isolant entre les deux armatures est l'air ; dans certaines conditions, il devient localement conducteur. Il s'établit alors un canal ionisé entre le sol et le nuage dans lequel une ou plusieurs décharges se produisent. Ces décharges constituent la foudre.

DOCUMENT 4 (d'après « *La vie du rail : le TGV Nord-Europe* » - Hors Série 1993)

Fiche technique du TGV réseau

Vitesse moyenne	300 km/h
Puissance unitaire aux moteurs de traction	1100kW
Nombre de moteurs de traction	8

DOCUMENT 5 (Données issues de Météo France)

« Le nombre moyen d'impacts de foudre au km^2 et par an en France intérieure varie en fonction des régions entre 1 et 2 ».

Exercice : Champ gravitationnel créé par la Terre

Q 1. Énoncer le théorème de Gauss appliqué à la gravitation. On notera \vec{g} le champ gravitationnel.

La Terre est assimilée à une boule homogène de rayon R_T , de centre C et de masse M_T uniformément répartie en volume. On repère un point M de l'espace dans le système de coordonnées sphériques d'origine C, associé à la base locale $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\phi)$. On appelle $z = r - R_T > 0$ l'altitude d'un point M situé à l'extérieur de la Terre et on associe à ce point un axe (Oz) (verticale du lieu) dont l'origine O est en $r = R_T$ et tel que $\vec{e}_z = \vec{e}_r$.

Q 2. Exprimer la masse volumique ρ_0 de la Terre supposée à répartition de masse homogène en fonction de M_T et R_T .

Q 3. Déterminer l'expression du champ gravitationnel \vec{g}_T créé par la Terre à une altitude $z > 0$.

Q 4. Déterminer l'expression du champ gravitationnel \vec{g}_T créé par la Terre à une altitude $z < 0$.

