DS n°3bis - (Centrale-Mines) : Chimie - Électrostatique
Samedi 12 novembre 2022 − Durée 4 heures

L'utilisation des calculatrices est autorisée. Toute réponse non justifiée ne sera pas considérée. La précision, la clarté ainsi que les efforts de présentation (résultats encadrés ou soulignés) seront pris en compte dans la note. Les efforts d'explication (schémas) seront valorisés.

1 CHIMIE (30% de la note)

Partie 1 : ATOMISTIQUE et CRISTALLOGRAPHIE

Cette partie aborde quelques aspects de la chimie du silicium.

Données spécifiques :

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}
Masse volumique du silicium : $\rho = 2{,}33.10^3$ kg.m^{-3}
Masse molaire du silicium : M = 28,1 g.mol^{-1}
Rayon de l'ion nitrure N^{3-} : $r(N^{3-}) = 140$ pm
Rayons de l'ion Si^{4+} : $r(Si^{4+}) = 27$ pm (si coordinence = 4) ou 40 pm (si coordinence = 6)
Électronégativités : $\chi(O) = 3{,}44$ $\chi(Si) = 1{,}93$ $\chi(Cl) = 3{,}16$

A. Structure du silicium

A.1. Écrire la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de silicium Si (Z =14). Préciser ses électrons de cœur et de valence.

A.2. En déduire sa position dans la classification périodique de Mendeleïev (numéro de période ; numéro de colonne). Citer un élément chimique très répandu qui possède la même configuration de valence. Quel sera l'élément le plus électronégatif des deux ? Justifier.

A.3. Le silicium intervient naturellement dans de nombreux composés : SiO_2, $Si(OH)_4$, $SiCl_4$. Donner la structure de Lewis pour chacun de ces composés. Quel est le nombre d'oxydation du silicium dans chacun des cas ?

B. Cristallographie du silicium et du nitrure de silicium

Le silicium forme une structure de type diamant, c'est à dire une structure cubique faces centrées d'atomes de silicium, avec occupation d'un site tétraédrique (noté T) sur deux par un atome de silicium.

B.1. Dans une structure cubique faces centrées (cfc), préciser le nombre de sites T et de sites O appartenant en propre à la maille.

B.2. En déduire la population de la maille de type diamant du silicium en détaillant le calcul. Préciser la coordinence de l'atome de silicium dans la structure.

B.3. Écrire la relation entre le paramètre de la maille a et le rayon $r(Si)$ de l'atome de silicium dans la structure de type diamant.

B.4. À partir de la masse volumique fournie, établir que la valeur du rayon $r(Si)$ est de 118 pm.

B.5. Calculer la compacité de la structure. Commenter.

B.6. Comment expliquer que le silicium soit un matériau très dur ? Pour ce faire, on détaillera la nature de la liaison Si-Si dans la structure.

Le nitrure de silicium, quant à lui, cristallise sous trois variétés dont l'une est appelée gamma. Cette dernière est une structure spinelle, c'est-à-dire une structure cubique faces centrées d'ions nitrure N^{3-}, dans laquelle les ions de Si^{4+} occupent 1/8 ème des sites tétraédriques (notés T) et la moitié des sites octaédriques (notés O).

B.7. Le nitrure de silicium peut exister à l'état solide sous différentes variétés cristallines. Comment appelle-t-on ce phénomène ?

B.8. L'occupation des sites T et O est-elle cohérente avec la stœchiométrie de Si_3N_4 ?

B.9. Dans une structure cfc, l'habitabilité des sites T est inférieure à celle des sites O. Déterminer l'habitabilité des sites T en détaillant le calcul. Sachant que les alliages Si_3N_4 sont des alliages d'insertion, en déduire le rayon maximal de l'ion Si^{4+}. Est-ce cohérent avec les données ?

B.10. Quelle est la nature de la liaison entre Si^{4+} et N^{3-} ?

Partie 2 : CINÉTIQUE CHIMIQUE

Donnée : Constante des gaz parfaits : R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}

On étudie une réaction totale d'équation bilan : $RBr + I^- \rightarrow RI + Br^-$ où R est un radical carbone-hydrogène. On suppose que cette réaction admet un ordre par rapport à chaque réactif.

Notations et définitions :

— On note $[A]_0$ la concentration de l'espèce A à l'instant $t = 0$.

— Si A est le réactif limitant d'une réaction chimique, on définit le taux d'avancement τ de cette réaction par la relation :

$$\tau = \frac{n_A(0) - n_A(t)}{n_A(0)}$$

où $n_A(t)$ est le nombre de moles de A à l'instant t et $n_A(0)$ le nombre de moles de A à l'instant $t = 0$.

Les résultats expérimentaux (la réaction ayant lieu à volume et à température constante) sont présentés dans les tableaux I à III.

Tableau I : T = 298 K $[RBr]_0 = 4{,}35.10^{-2}$ mol.L^{-1} $[I^-]_0 = 2{,}1.10^{-3}$ mol.L^{-1}

t (en h)	0	1	2	3	4	5	8
$[I^-]$ (mol.L^{-1})	$2{,}10.10^{-3}$	$1{,}61.10^{-3}$	$1{,}23.10^{-3}$	$9{,}45.10^{-4}$	$7{,}24.10^{-4}$	$5{,}55.10^{-4}$	$2{,}50.10^{-4}$

Tableau II : T = 298 K $[RBr]_0 = [I^-]_0 = 4{,}20.10^{-3}$ mol.L^{-1}

t (en h)	0	0,5	1	2	4	8	12
τ	0	0,114	0,204	0,340	0,507	0,673	0,755

Tableau III

Température (K)	$[RBr]_0$ (mol.L^{-1})	$[I^-]_0$ (mol.L^{-1})	temps de demi-réaction
323	$1{,}0.10^{-2}$	$1{,}7.10^{-2}$	199 h 40 min
353	$2{,}5.10^{-2}$	$2{,}5.10^{-2}$	3 h 54 min

1. Donner l'expression de la vitesse de réaction en fonction des dérivées des concentrations de chaque espèce du milieu réactionnel. Donner d'autre part l'expression de cette vitesse en fonction des concentrations des réactifs et des ordres partiels. On notera α l'ordre partiel par rapport à RBr et β celui par rapport à I^-.
2. a) Montrer à partir du **tableau I** qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à RBr.
   b) Justifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport à l'ion I^-.
   c) Déterminer la constante de vitesse apparente k_{app} correspondant aux concentrations de ce tableau.
3. On s'intéresse maintenant aux données du **tableau II**.
   a) Exprimer [RBr] et $[I^-]$ en fonction des concentrations initiales et du taux d'avancement τ.
   b) Déterminer à partir du **tableau II** si l'ordre partiel α par rapport à RBr est égal à 0 ou 1.
   c) En déduire la constante de vitesse k de la réaction à la température de 298 K.
4. On utilise le **tableau III**.

   On rappelle que le temps de demi-réaction est défini par rapport au réactif limitant (par rapport aux coefficients stoechiométriques de l'équation bilan).
   On donne :
   $$\frac{1}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = \frac{1}{(b_0 - a_0)} \left(\frac{1}{a_0 - x} - \frac{1}{b_0 - x} \right)$$

   a) En supposant un ordre partiel $\alpha = 1$ par rapport à RBr, déterminer la relation entre l'avancement volumique, noté x, et le temps t, en partant des concentrations initiales : $[\text{RBr}]_0 = a_0$ et $[I^-]_0 = b_0 \neq a_0$.
   b) En déduire la constante de vitesse k en fonction du temps de demi-réaction $t_{1/2}$, de a_0 et de b_0. Application numérique : calculer la constante de vitesse $k(323\text{K})$ à 323 K.
   c) Déterminer de même, lorsque T = 353 K, la relation entre $t_{1/2}$ et la constante de vitesse $k(353\text{K})$. Application numérique : calculer la valeur de $k(353\text{K})$.
   d) En déduire l'énergie d'activation E_a de cette réaction (énergie supposée constante).

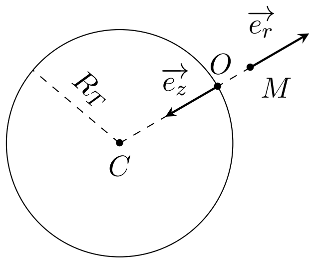
2 Gravimétrie (20% de la note)

Un ensemble de valeurs numériques est disponible en fin d'énoncé.

Certaines questions peu ou pas guidées, demandent de l'initiative de la part du candidat. Leur énoncé est repéré par une barre en marge. Il est alors demandé d'expliciter clairement la démarche, les choix et de les illustrer, le cas échéant, par un schéma. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions.

Q26. Énoncer le théorème de Gauss appliqué à la gravitation en précisant les analogies entre forces électrostatiques et gravitationnelles. On notera $\overrightarrow{\mathcal{G}}$ 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 $(\overrightarrow{e_r}, \overrightarrow{e_\theta}, \overrightarrow{e_\varphi})$ et on pose $r = \|\overrightarrow{CM}\|$. Lorsque M est situé à l'extérieur de la Terre, on associe à ce point un axe (Oz) (verticale du lieu) dont l'origine O est en $r = R_T$ et tel que $\overrightarrow{e_z} = -\overrightarrow{e_r}$.



Q27. Déterminer l'expression du champ gravitationnel $\overrightarrow{\mathcal{G}}$ créé par la Terre à une altitude z non nulle pour $r > R_T$. En déduire sa valeur $\overrightarrow{\mathcal{G}(O)} = g_0\,\overrightarrow{e_z}$ en O. On introduira la masse volumique moyenne μ_m de la Terre pour exprimer le résultat. Application numérique : calculer g_0.

La gravimétrie est l'étude des variations du champ de pesanteur dans l'espace et dans le temps. Elle permet de déterminer la répartition des masses au sein de la Terre et d'avoir ainsi accès à sa structure. Par exemple, la gravimétrie est utilisée pour déterminer la forme de la Terre (géodésie), pour détecter des cavités (génie civil ou archéologie), pour suivre les stockages d'eau (hydrologie continentale).

Dans cette partie, nous allons déterminer, par une analyse gravimétrique, les dimensions d'un corps sphérique enterré dans un sol de masse volumique moyenne μ_m (figure 7).

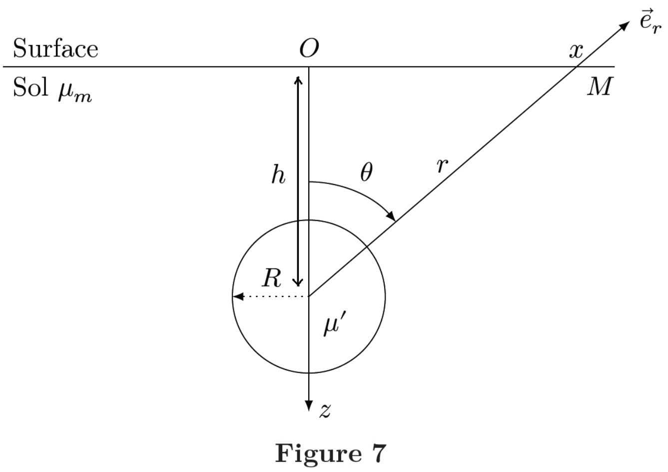


Figure 7

Q28. Donner l'expression du champ de gravitation $\overrightarrow{g_B}(M)$ créé par une boule homogène de rayon R et de masse volumique $\mu' = \mu_m + \Delta\mu$ en un point M situé à l'extérieur de cette boule, en fonction de μ_m, $\Delta\mu$, G, R, de r (distance de M au centre de la boule) et du vecteur unitaire $\overrightarrow{e_r}$ (figure 7).

Q29. Le centre de la boule se trouve à une profondeur h dans le sol. Déterminer composante verticale g_{Bz} du champ de gravitation créé par la boule au point M situé sur la surface terrestre, à une distance x de la verticale locale (Oz) (figure 7).

Q 30. On note g_z la composante verticale du champ de gravitation créé par l'ensemble {Terre + boule}. Montrer que l'anomalie gravimétrique $\Delta g = g_z - g_0$, qui fait varier le champ de gravitation apparent à la surface de la Terre et au voisinage de O est identique à la composante verticale g'_z du champ de gravitation créé par une sphère de masse volumique $\Delta\mu$.

Q 31. Montrer que l'anomalie gravimétrique s'écrit

$$\Delta g = \frac{4\pi G \Delta\mu R^3 h}{3(x^2+h^2)^{3/2}}$$

Q 32. Tracer l'allure de la courbe Δg en fonction de x pour des sphères identiques enterrées à deux profondeurs différentes h_1 et $h_2 > h_1$.

Q 33. Quel est le lien entre la profondeur h et la largeur à mi-hauteur de la courbe ? Que vaut l'anomalie gravimétrique maximale ?

Q 34. Déterminer, à l'aide la courbe de la figure 8, la profondeur h et le rayon R de la sphère enterrée.

Q 35. Comment rendre indétectable par analyse gravimétrique de l'or stocké dans une grotte sphérique ?

Q 36. La grotte de 1 m de rayon est à 4 m de profondeur. Quelle masse d'or est-il possible de cacher par cette méthode ? Pour information, la masse volumique de l'or est $\rho_{or} = 19\,300$ kg·m^{-3}.

Q 37. Une étude archéologique préalable prévoit la disposition de deux grottes sphériques de même dimension (figure 9). Tracer l'allure de la courbe de l'anomalie gravimétrique attendue $\Delta g = f(x)$ en vous aidant de la figure 10.

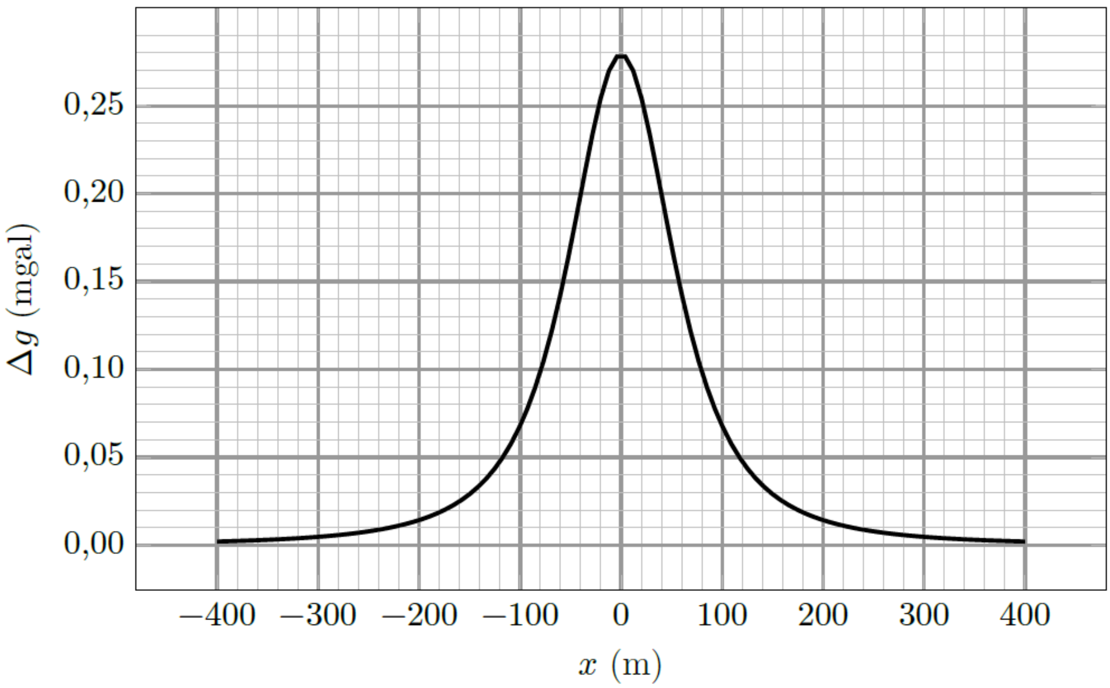


Figure 8 Anomalie gravimétrique Δg pour une sphère enterrée avec $\Delta\mu = 1000$ kg·m^{-3}

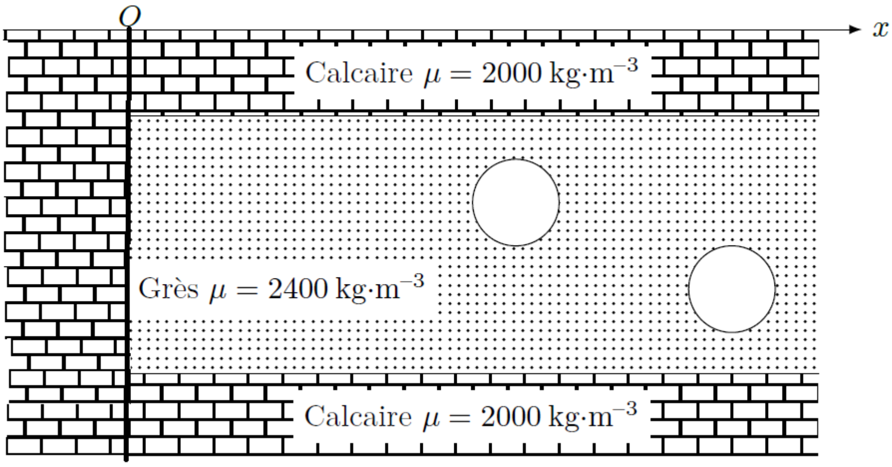


Figure 9

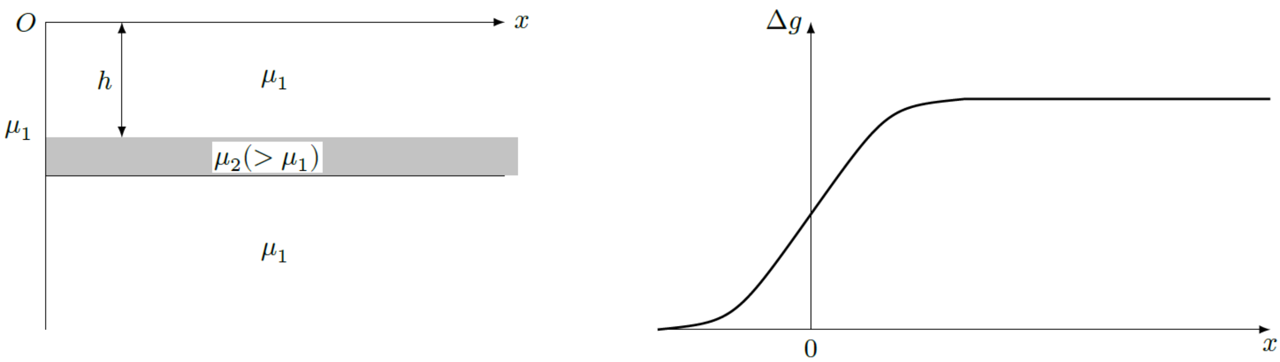


Figure 10 Anomalie gravimétrique pour une plaque horizontale semi-infinie

Données numériques

Constante de gravitation universelle	$G = 6{,}67 \times 10^{-11}$ kg^{-1}·m^3·s^{-2}
Rayon de la Terre	$R_T = 6{,}37 \times 10^3$ km
Masse de la Terre	$M_T = 5{,}97 \times 10^{24}$ kg
Unité de mesure de la pesanteur	1 gal = 1,00 cm·s^{-2}
Ordre de grandeur de la sensibilité des gravimètres actuels	$\Delta g = 1$ µgal

3 Étude d'un microphone électrostatique (20% de la note)

Les résultats numériques seront donnés avec un nombre de chiffres significatifs compatible avec celui utilisé pour les données.

On s'intéresse ici à quelques aspects de la transduction électro-acoustique. Une large partie du problème est consacrée à la transduction électrodynamique. Un modèle simple de haut-parleur électrostatique est ensuite étudié.

Seule la quatrième partie, portant sur le microphone électrostatique sera étudiée dans ce DS.

Deux disques conducteurs de même rayon, parallèles, sont écartés d'une faible distance e. L'un d'eux est fixe (« la base »), l'autre constituant la membrane est mobile en translation selon l'axe Oz.

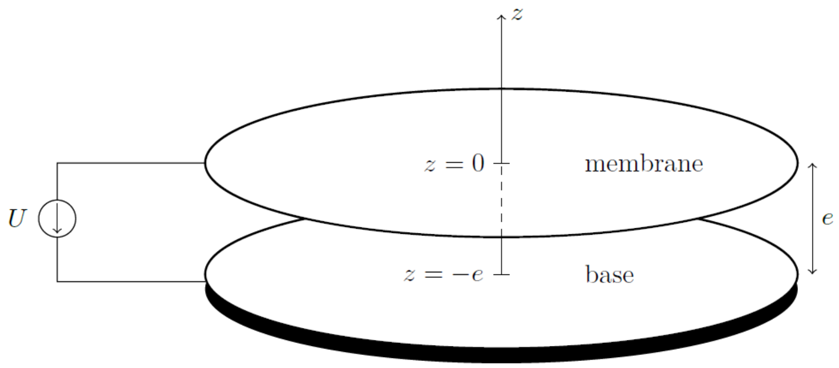


Figure 3

La membrane de surface S est rappelée vers la position $z = 0$ par la force de rappel élastique $-kz\vec{u}_z$. Elle est également soumise, lors de ses déplacements, à la force de frottement fluide $-h\dfrac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}\vec{u}_z$. L'air séparant les disques est assimilable, du point de vue électrostatique, au vide. Lorsqu'on établit une différence de potentiel (ddp) U entre les disques, il apparait une charge électrique Q sur la base et une charge opposée $-Q$ sur la membrane. Ces charges sont réparties uniformément sur chaque disque.

IV.A – Force exercée sur la membrane

La base est assimilée à un plan infini portant la densité surfacique de charge σ uniforme.

IV.A.1) En utilisant les propriétés de symétrie et d'invariance de la distribution de charge, préciser, en les justifiant, la direction du champ $\vec{E}$ crée par la base seule et sa dépendance avec les coordonnées spatiales.

IV.A.2) Comparer les champs $\vec{E}(M)$ et $\vec{E}(M')$ créés par la base seule en deux points M et M' symétriques par rapport au plan des charges.

IV.A.3) En appliquant le théorème de Gauss à un cylindre d'axe Oz traversant le plan de charge, déterminer le champ $\vec{E}$ créé par la base seule dans tout l'espace en fonction de σ puis de la charge Q, sachant que l'armature a une surface réelle S.

IV.A.4) En déduire la force électrostatique $\overrightarrow{F_e}$ subie par la membrane. Est-elle attractive ou répulsive ?

I.A.5) L'ensemble des deux conducteurs constitue un condensateur de capacité $C = \dfrac{\varepsilon_0 S}{e+z}$. Exprimer $\overrightarrow{F_e}$ en fonction de U, z et des constantes du problème.

Lorsque le condensateur est soumis à une tension constante U_0, la membrane adopte une position d'équilibre sous l'action conjointe de la force électrique $\overrightarrow{F_e}$, de la force de rappel élastique et de son poids (l'accélération de la pesanteur $\overrightarrow{g}$ étant supposée verticale descendante). Dans cette position d'équilibre, l'abscisse de la membrane est z_0.

L'étude de cette position d'équilibre, supposée stable, ne sera pas abordée dans ce sujet. Pour les applications numériques des questions suivantes, on prendra les données suivantes :

$$e = 3{,}0 \text{ mm} ; \quad S = 0{,}05 \text{ m}^2 \ ; \quad k = 1000 \text{ N.m}^{-1} \ ;$$
$$\varepsilon_0 = 8{,}85.10^{-12} \text{ F.m}^{-1} ; \quad U_0 = 1{,}1.10^3 \text{ V} \quad \text{et} \quad z_0 = -e/100$$

IV.C – Étude dynamique

IV.C.1) Donner l'équation différentielle reliant $z(t)$ à la tension $U(t)$ en régime variable. On notera m la masse de la membrane.

IV.C.2) $U(t)$ étant une tension oscillante autour de la valeur U_0 précédente, de la forme $U(t) = U_0 + u(t)$ avec $|u(t)| \ll U_0$, on étudie les petits mouvements de la membrane au voisinage de la position d'équilibre stable z_0 et on pose $z(t) = z_0 + \xi(t)$ avec $|\xi(t)| \ll e + z_0$. Écrire l'équation différentielle vérifiée par $\xi(t)$.

IV.C.3) Montrer qu'avec les hypothèses, cette équation prend la forme simplifiée

$$m\frac{\mathrm{d}^2\xi(t)}{\mathrm{d}t^2} + h\frac{\mathrm{d}\xi(t)}{\mathrm{d}t} + k'\xi(t) = \alpha u(t)$$

On fera un développement limité au premier ordre en $\dfrac{\xi}{e+z_0}$ et $\dfrac{u}{U_0}$.

Donner les expressions de k' et α en fonction de k, S, U_0, e et z_0.

Donner les valeurs numériques de k' et α (en reprenant les données de la question IV.B.5).

Conclure.

IV.D – Régime sinusoïdal forcé

On prend $u(t) = u_s \cos(\omega t)$. On note $\underline{u}(t)$ et $\underline{\xi}(t)$ les représentations complexes de $u(t)$ et $\xi(t)$.

IV.D.1) Quelle est la nature du transfert $A(j\omega) = \underline{\xi}/\underline{u}$?

IV.D.2) La membrane est une feuille d'aluminium d'épaisseur $a = 20\ \mu$m, d'aire $S = 0{,}05$ m^2 et de masse volumique $\mu = 2{,}7 \times 10^3$ kg $\cdot$ m^{-3}. Calculer la fréquence propre $f_0 = \dfrac{1}{2\pi}\sqrt{\dfrac{k'}{m}}$ du système.

IV.D.3) On se place à une fréquence $f \ll f_0$ (en « contrôle de raideur »). Quelle amplitude u_s doit-on donner à $u(t)$ pour obtenir une amplitude d'oscillation $\xi_m = e/100$?

Conclure.

4 PIÈGES ÉLECTRONIQUES (30% de la note)

Les pièges électroniques sont des dispositifs qui permettent, à l'aide de champs électriques et magnétiques, de confiner un électron (masse m_e et charge $-e$) dans une très petite région de l'espace. Les mouvements de l'électron seront rapportés à un référentiel galiléen $\mathscr{R}$, muni du repère d'espace $(Oxyz)$.

On donne les constantes physiques suivantes :

Charge élémentaire : $e = 1{,}60.10^{-19}$ C
Masse de l'électron : $m_e = 0{,}91.10^{-30}$ kg

I. Piège 1 dimension

On considère un champ électrostatique $\overrightarrow{E}$ dont le potentiel V associé a pour expression, en un point M de coordonnées (x, y, z) :

$$V(M) = V_0\,\frac{2z^2 - x^2 - y^2}{4d^2} \qquad (1)$$

où V_0 et d sont des constantes.

1) Montrer que ce potentiel, appelé potentiel quadrupolaire, satisfait à l'équation de Laplace $\Delta V = 0$, où Δ est le laplacien.

2) On suppose dans cette question que $V_0 < 0$.

a) Représenter le graphe du potentiel $V(z)$ le long de l'axe Oz.

b) Représenter la courbe équipotentielle $V = V_1 > 0$ dans le plan (Oxy).

3) Concrètement, le potentiel $V(M)$ donné par l'équation (1) est produit par trois électrodes métalliques : l'une en forme d'anneau d'axe Oz et les deux autres en forme de coupelles d'axe Oz, symétriques par rapport au plan Oxy (figure 1). On désigne par $2r_0$ le diamètre minimal de l'électrode annulaire et par $2z_0$ la distance entre les deux coupelles.

Un générateur idéal de tension établit une différence de potentiel V_0 entre les coupelles et l'anneau. En admettant que chaque électrode métallique est équipotentielle, établir la relation qui en résulte entre r_0, z_0 et d.

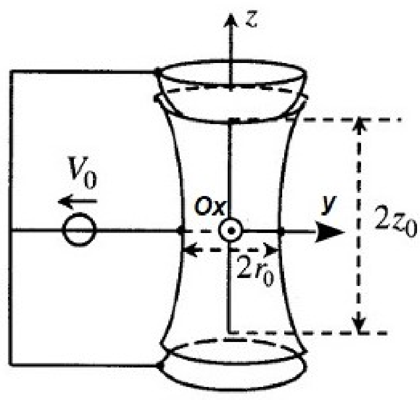


Figure 1

4) Un électron de coordonnées (x, y, z) est soumis à la force électrostatique exercée par le champ électrostatique associé au potentiel donné par l'équation (1).

a) Établir les trois équations différentielles de son mouvement, vérifiées par x, y et z. À quelle condition sur le signe de V_0 le mouvement axial suivant Oz de l'électron est-il confiné dans une région limitée de l'espace ?

Le mouvement transversal, dans le plan Oxy, est-il alors lui-aussi confiné ? On justifiera la réponse.

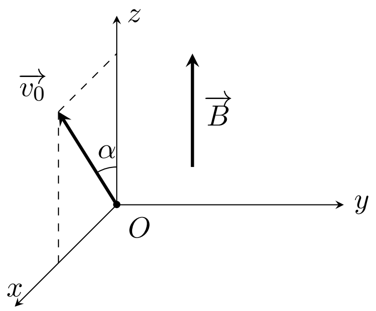
b) Exprimer, en fonction de V_0 et d, la pulsation ω_z du mouvement confiné le long de Oz. Calculer numériquement ω_z dans le cas où $V_0 = -5$ V et $d = 6$ mm ; en déduire la fréquence correspondante f_z en MHz.

II. Piège 2 dimensions

Un électron se déplace dans un champ magnétique uniforme et constant $\vec{B} = B\,\overrightarrow{u_z}$ avec $B > 0$. On suppose dans cette question que $\vec{E} = \vec{0}$. L'électron est repéré par ses trois coordonnées cartésiennes (x, y, z).

5) Écrire dans le cadre de la dynamique newtonienne, les trois équations différentielles couplées vérifiées par x, y et z. On introduira la quantité $\omega_c = eB/m_e$ que l'on calculera pour $B = 5{,}0$ mT, en précisant son unité. En déduire la fréquence correspondante f_c en MHz.

L'origine O est choisie au point où se trouve l'électron à l'instant $t = 0$ et sa vitesse initiale $\overrightarrow{v_0}$ est déterminée selon le schéma ci-dessous :



On notera v_0 la norme de $\overrightarrow{v_0}$.

6) Établir l'expression de $z(t)$. Le mouvement est-il confiné suivant Oz ?

7) On introduit la grandeur complexe $\underline{u} = x + iy$ où i est le nombre complexe de module 1 et d'argument $+\pi/2$. Établir l'équation différentielle vérifiée par $\underline{u}$.

En déduire sa solution puis les expressions de $x(t)$ et $y(t)$.

8) Montrer que le mouvement de l'électron dans le plan (Oxy) est un cercle dont on donnera le rayon R. Application numérique : calculer R dans le cas où $v_0 = 1{,}0.10^5$ m.s^{-1} et $\alpha = \pi/2$.

III. Piège 3 dimensions

On soumet simultanément un électron aux forces exercées par le champ magnétique uniforme décrit en **II)** et par le champ électrostatique quadrupolaire décrit en **I.4)** On réalise ainsi un piège à trois dimensions, appelé piège de Penning.

8) Écrire les trois équations différentielles du mouvement vérifiées par les coordonnées x, y et z dans le référentiel $\mathscr{R}$ en fonction de ω_c et ω_z.

9) À quelle équation différentielle satisfait la grandeur complexe $\underline{u} = x + iy$?

10) En déduire que la solution générale de cette équation différentielle s'écrit sous la forme :

$$\underline{u}(t) = A\exp(i\omega_1 t) + B\exp(i\omega_2 t)$$

où A et B sont deux constantes complexes qu'on ne cherchera pas à déterminer et où ω_1 et ω_2 sont deux pulsations dont on donnera les expressions en fonction de ω_c et ω_z.

Application numérique : calculer les fréquences f_1 et f_2 associées.

11) Montrer que le mouvement est maintenant confiné à la fois dans le plan (Oxy) et le long de l'axe Oz.