

DS 3bis (Centrale - Mines)
(Samedi 12 novembre 2022 - Durée 4h)

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

Partie 1 : ATOMISTIQUE et CRISTALLOGRAPHIE

Cette partie aborde quelques aspects de la chimie du silicium.

Données spécifiques :

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

Masse volumique du silicium : $\rho = 2,33 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Masse molaire du silicium : $M = 28,1 \text{ g.mol}^{-1}$

Rayon de l'ion nitrure N^{3-} : $r(\text{N}^{3-}) = 140 \text{ pm}$

Rayons de l'ion Si^{4+} : $r(\text{Si}^{4+}) = 27 \text{ pm}$ (si coordinence = 4) ou 40 pm (si coordinence = 6)

Électronégativités : $\chi(\text{O}) = 3,44$ $\chi(\text{Si}) = 1,93$ $\chi(\text{Cl}) = 3,16$

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 , $\text{Si}(\text{OH})_4$, 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 $r(\text{Si})$ 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 $r(\text{Si})$ 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 : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

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

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

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

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)	$[RBr]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$[I^-]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	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).

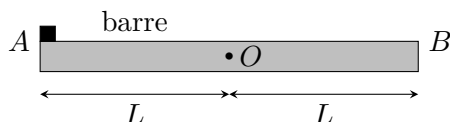
On donne :

$$\frac{1}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = \frac{1}{(b_0 - a_0)} \left(\frac{1}{a_0 - x} - \frac{1}{b_0 - x} \right)$$

- 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 : $[RBr]_0 = a_0$ 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 $k(323K)$ à 323 K.
- c) Déterminer de même, lorsque $T = 353$ K, la relation entre $t_{1/2}$ et la constante de vitesse $k(353K)$. Application numérique : calculer la valeur de $k(353K)$.
- d) En déduire l'énergie d'activation E_a de cette réaction (énergie supposée constante).

2 Glissement d'une gomme sur une barre en mouvement

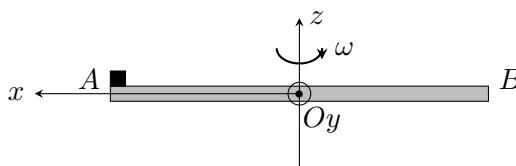
Soit une barre homogène AB , de section carrée, de masse $M = 2,0$ kg, de longueur $2L = 1,0$ m, de moment d'inertie $J = ML^2/3$ par rapport à tout axe Δ passant par son centre O et orthogonal à la barre. Dans tout le problème, on négligera la longueur de l'arête du carré de la section de la barre devant L .



On pose sur cette barre, à son extrémité A , une petite gomme (en forme de parallélépipède) de masse $m = 10$ g, que l'on supposera ponctuelle. Le contact entre la gomme et la barre est caractérisé par un coefficient de frottement statique $f_s = 0,2$. On désire étudier les conditions dans lesquelles la masse m reste posée sur la barre pour divers mouvements de cette barre.

Dans tout le problème on prendra $g = 9,81$ m.s⁻² avec \vec{g} uniforme et vertical descendant. Le référentiel terrestre (\mathcal{R}_T) sera considéré comme étant galiléen.

I. L'axe de rotation de la barre est vertical

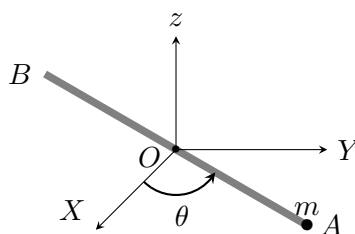


La barre est munie d'un repère d'espace $(Oxyz)$ auquel on associe la base cartésienne $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$.

- 1) Un moteur impose à la barre un mouvement de rotation uniforme autour de (Oz) à la vitesse angulaire ω . Montrer qu'il existe une valeur critique ω_m telle que si $\omega < \omega_m$, la gomme reste posée sans glisser sur la barre.
- 2) Le moteur est retiré. Le référentiel terrestre étant muni du repère d'espace $(OXYz)$, la barre est astreinte à tourner dans le plan (OXY) . Un ressort spiral (voir photos ci après) de raideur $C = 0,2$ N.m.rad⁻¹, dont une extrémité est fixe, l'autre étant liée à la barre, exerce sur cette dernière un couple dont le moment s'écrit :

$$\vec{M}_O = -C\theta\vec{e}_z$$

où θ est l'angle entre OX et AB .



On écarte la barre d'un angle $\theta_0 > 0$ par rapport à sa position d'équilibre et on la lâche sans vitesse initiale. La liaison pivot en O est supposée parfaite.



FIGURE 1 – Exemples de ressorts spiraux.

- a) En appliquant le théorème du moment cinétique au système { barre + gomme }, exprimer $\theta(t)$ lorsque m reste sans glisser sur la barre. On posera :

$$\Omega = \sqrt{\frac{3C}{(M + 3m)L^2}}$$

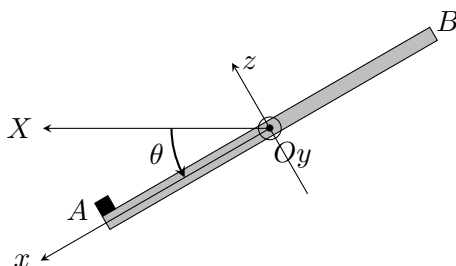
- b) En appliquant le principe fondamental de la dynamique à la gomme de masse m dans le référentiel de la tige¹, calculer les réactions normale \vec{N} et tangentielle \vec{T} exercées par la barre sur m , exprimées dans la base $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$, en fonction de paramètres à prendre parmi $m, L, \theta_0, \Omega, g$ et t .
- c) On pose $y = \sin^2(\Omega t)$. Étudier $\|\vec{T}\|$ en fonction de y . En déduire que la masse m reste posée sans glisser sur la barre si :

$$\theta_0 < \begin{cases} \frac{f_s g}{L \Omega^2} & \text{lorsque } \frac{f_s g}{L \Omega^2} < 1 \\ \sqrt{\frac{f_s g}{L \Omega^2}} & \text{lorsque } \frac{f_s g}{L \Omega^2} > 1 \end{cases}$$

En déduire la valeur limite de θ_0 au-delà de laquelle m quitte la barre avec les valeurs numériques de l'énoncé.

II. L'axe de rotation de la barre est horizontal

La barre est maintenant en rotation autour de l'axe horizontal Oy fixe dans le référentiel terrestre (la liaison pivot sera encore supposée parfaite), la rotation étant repérée par l'angle θ entre OX et AB , OX étant un axe fixe dans (\mathcal{R}_T) .



1. On remarquera que la rotation de la tige n'est pas uniforme

Un ressort spirale de raideur C est à nouveau attaché à la barre (son autre extrémité étant fixe), exerçant une action dont le moment peut s'écrire :

$$\vec{M}_O = -C\theta \vec{e}_y$$

- 1) a) Déterminer l'équation liant θ_{eq} , position d'équilibre du système {barre + gomme} et les données du problème en supposant que la masse m ne glisse pas.
 - b) En appliquant le principe fondamental de la dynamique à la gomme seule déterminer les réactions tangentielle \vec{T} et normale \vec{N} de la barre sur m , pour cette position d'équilibre.
 - c) Un ressort spiral de constante $C = 0,2 \text{ N.m.rad}^{-1}$ est-il suffisant pour maintenir m sur la barre ?
- 2) **Résolution de problème** : on supprime le ressort et on lâche la barre depuis $\theta = 0$ sans vitesse initiale. Quelle est la valeur θ_m de θ pour laquelle la gomme commence à glisser sur la barre ?

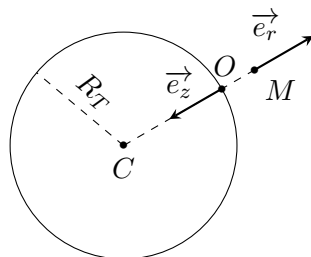
3 Gravimétrie

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'explicitier 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 $\vec{\mathcal{G}}$ 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 $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\varphi)$ et on pose $r = \|\vec{CM}\|$. 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 $\vec{e}_z = -\vec{e}_r$.



Q27. Déterminer l'expression du champ gravitationnel $\vec{\mathcal{G}}$ créé par la Terre à une altitude z non nulle pour $r > R_T$. En déduire sa valeur $\vec{\mathcal{G}}(O) = g_0 \vec{e}_z$ 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).

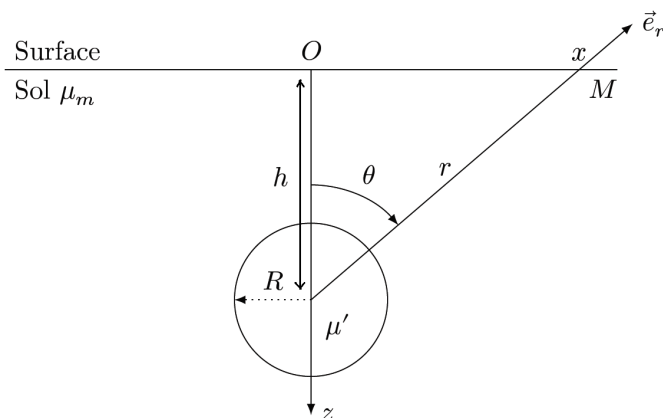


Figure 7

Q28. Donner l'expression du champ de gravitation $\vec{g}_B(M)$ 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 \vec{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 $\rho_{\text{or}} = 19\,300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

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.

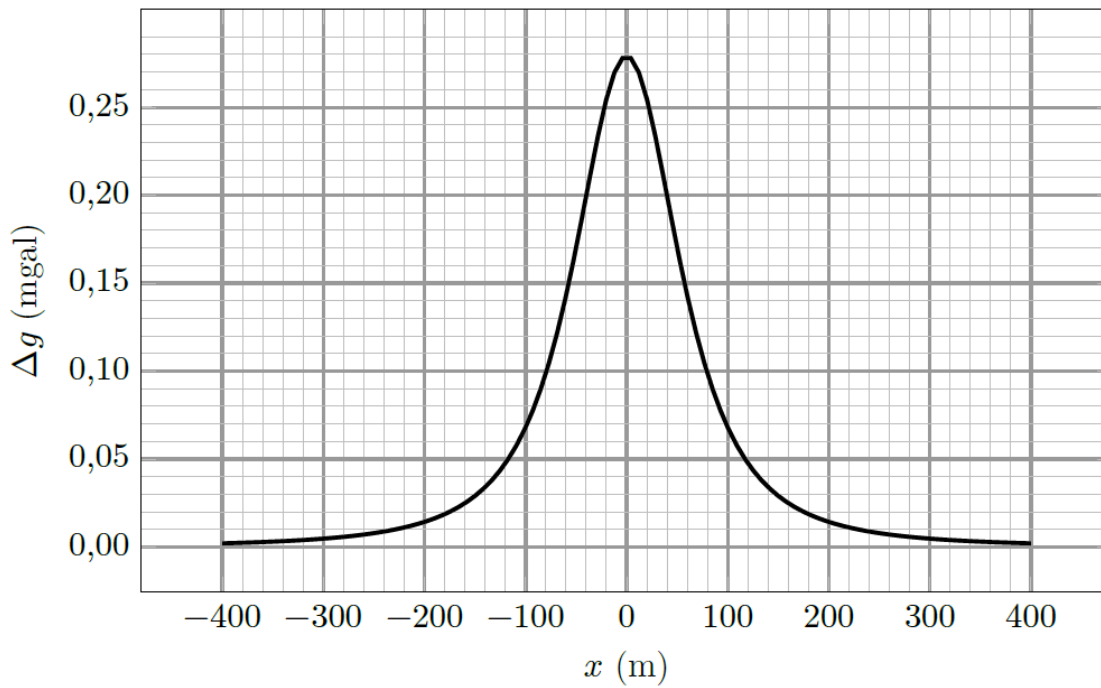


Figure 8 Anomalie gravimétrique Δg pour une sphère enterrée avec $\Delta\mu = 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

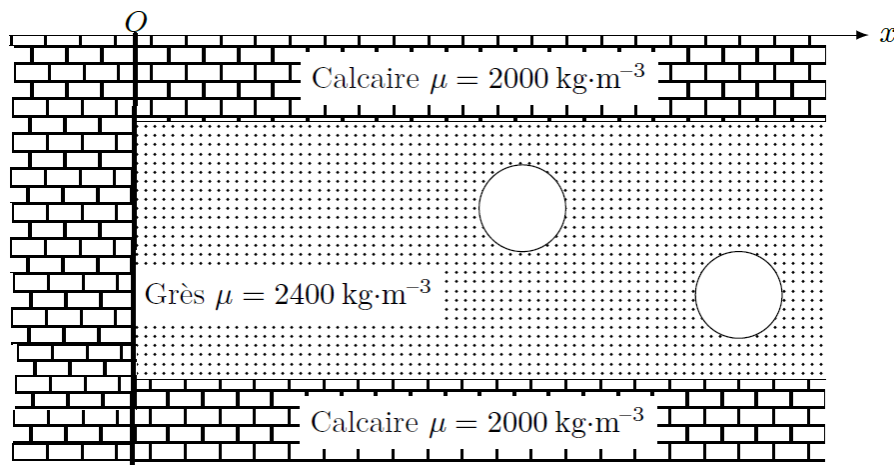


Figure 9

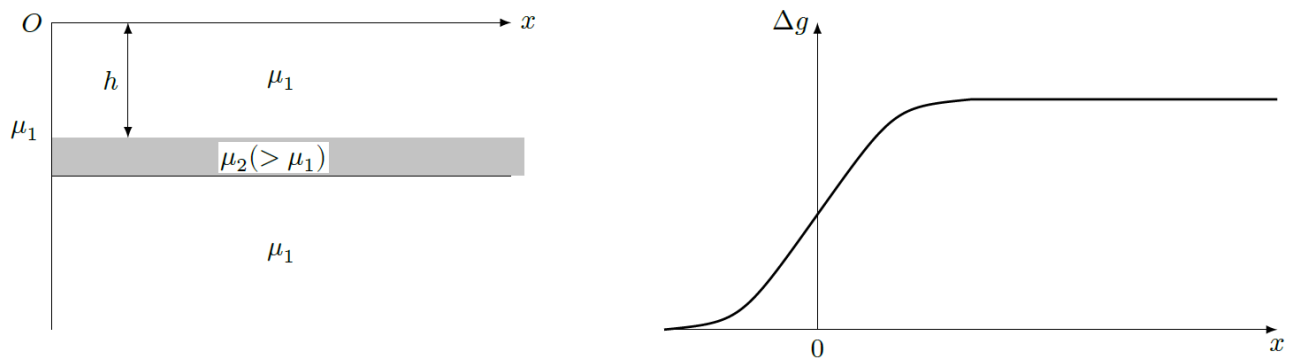


Figure 10 Anomalie gravimétrique pour une plaque horizontale semi-infinie**Données numériques**

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

4 Séparation d'isotopes de l'uranium par spectrométrie de masse

L'enrichissement de l'uranium a pour but d'élever la teneur en ^{235}U de l'uranium de départ à une valeur optimale pour l'application désirée. Une des méthodes est la spectrographie de masse qui reste la méthode la plus sensible d'analyse isotopique. Elle a été employée pendant la seconde Guerre Mondiale dans l'usine Y12 d'Oak Ridge dans des dispositifs appelés Calutrons.

Un Calutron est un spectrographe de masse constitué de plusieurs parties (cf **figure 1**) :

- la chambre d'ionisation dans laquelle des atomes d'uranium $^{235}_{92}\text{U}$ et $^{238}_{92}\text{U}$ de masses respectives m_1 et m_2 portés à haute température sont ionisés en ions U^+ . On considérera qu'à la sortie de cette chambre, en O_1 , la vitesse des ions est quasi nulle ;
- la chambre d'accélération dans laquelle les ions sont accélérés entre O_1 et O_2 sous l'action d'une différence de potentiel établie entre les deux grilles G_1 et G_2 ;
- la chambre de déviation dans laquelle les ions sont déviés par un champ magnétique uniforme \vec{B} de direction perpendiculaire au plan de la figure. Un collecteur d'ions est disposé entre M et N . Une fente centrée sur O_2 de largeur L dans le plan de la figure permet de choisir la largeur du faisceau incident. Une fente collectrice centrée sur F est placée entre M et N et a pour largeur L' dans le plan de la figure.

Les chambres sont sous vide. On négligera le poids des ions devant les autres forces et on admettra qu'à la sortie de la chambre d'accélération, les vecteurs vitesse des ions sont contenus dans le plan de la figure.

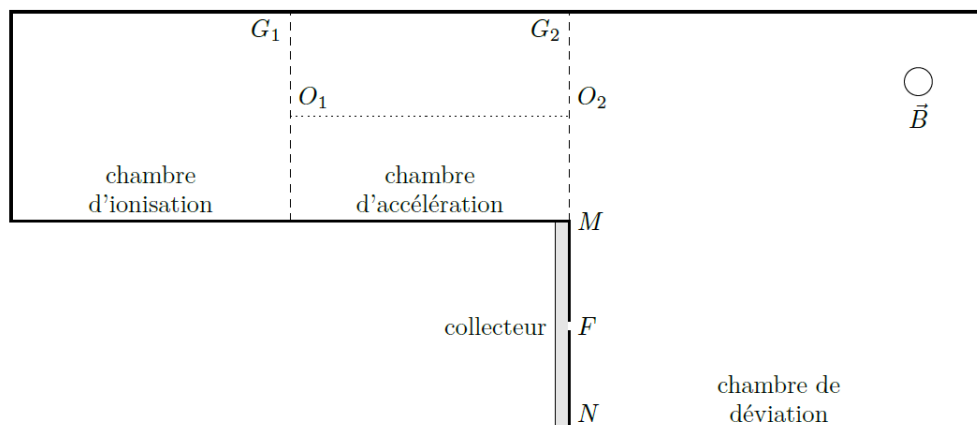


Figure 1

II.A – Accélération des ions

II.A.1) Quel doit être le signe de la différence de potentiel $V_{G1} - V_{G2}$ pour que les ions soient accélérés entre O_1 et O_2 ?

II.A.2) Établir les expressions des vitesses u_1 et u_2 respectivement des ions ${}^{235}_{92}\text{U}^+$ et ${}^{238}_{92}\text{U}^+$ lorsqu'ils parviennent en O_2 en fonction de m_1 , m_2 , e et $U = V_{G1} - V_{G2}$.

II.A.3) L'énergie cinétique acquise par les ions en O_2 est de 15,0 keV ; en déduire la valeur de la tension U appliquée entre les deux grilles. Déterminer numériquement les vitesses u_1 et u_2 en respectant les chiffres significatifs.

II.B – Déviation des ions

II.B.1) Quel doit être le sens du champ magnétique \vec{B} régnant dans la chambre de déviation pour que les ions puissent atteindre le collecteur ?

II.B.2) Déterminer la nature de la trajectoire d'un faisceau homocinétique d'ions ${}^{235}_{92}\text{U}^+$ dans la zone où règne le champ magnétique, exprimer leur rayon de courbure R_1 en fonction de m_1 , e , U et $B = \|\vec{B}\|$. Faire de même pour un faisceau homocinétique d'ions ${}^{238}_{92}\text{U}^+$; on notera R_2 leur rayon de courbure.

II.B.3) Le collecteur du Calutron consiste en un récipient métallique muni d'une fente centrée en F de largeur L' , placée en M et N qui permet de recueillir les isotopes 235. Quelle doit être la valeur du champ magnétique régnant dans le calutron sachant que F est placé à $D = 940$ mm de O_2 .

II.B.4) Le faisceau d'ions émis en O_2 est un faisceau parallèle dans le plan de la figure. La fente du collecteur a une largeur de $L' = 4,0$ mm dans la plan de la figure. Peut-il y avoir séparation isotopique dans le récipient du collecteur ?

II.B.5) L'intensité du faisceau utilisé dans un Calutron est de 100 mA. La source est alimentée en uranium contenant 0,7% de ${}^{235}_{92}\text{U}^+$ et 99,3% de ${}^{238}_{92}\text{U}^+$. Quelle quantité de l'isotope 235 le Calutron peut-il isoler en une année de fonctionnement continu ?