MP2 - DS 3 (CCINP - e3a)
(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 : $N_A = 6{,}02.10^{23}$ 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 : $\chi(O) = 3{,}44$ $\quad \chi(Si) = 1{,}93$ $\quad \chi(Cl) = 3{,}16$

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 : $[RBr]_0 = a_0$ 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 Point matériel dans un tunnel

1. (a) Exprimer la force électrostatique $\overrightarrow{F}^{e}_{1/2}$ exercée par une charge ponctuelle q_1 sur une charge ponctuelle q_2 et faire un schéma précisant clairement les notations utilisées. En déduire le champ électrostatique $\overrightarrow{E}$ créé par une charge ponctuelle q.

   (b) Donner le lien entre le champ électrostatique et le potentiel V. Démontrer l'expression de l'énergie potentielle électrostatique d'une charge q dans un potentiel électrostatique V.

   (c) Énoncer le théorème de Gauss de l'électrostatique.

2. (a) Exprimer la force gravitationnelle $\overrightarrow{F}^{g}_{1/2}$ exercée par une masse ponctuelle m_1 sur une masse ponctuelle m_2. En déduire le champ gravitationnel $\overrightarrow{\mathcal{G}}$ créé par une masse ponctuelle m.

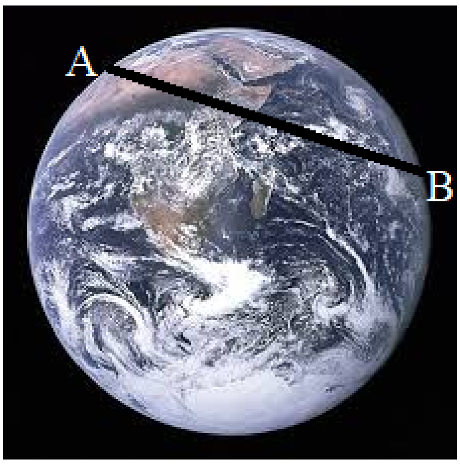
   (b) En utilisant des analogies entre les grandeurs électrostatiques et les grandeurs gravitationnelles, en déduire le théorème de Gauss pour le champ gravitationnel créé par une distribution de masse quelconque.

   (c) On assimile la Terre à une sphère de centre O, de rayon R_T et de masse M_T uniformément répartie dans tout le volume. Déterminer le champ gravitationnel $\overrightarrow{\mathcal{G}}(M)$ en tout point M à l'intérieur de la terre.

   (d) On définit le potentiel gravitationnel par $\overrightarrow{\mathcal{G}} = -\overrightarrow{grad}\ \phi$. Calculer le potentiel $\Phi(r)$ à l'intérieur de la Terre. On prendra l'origine du potentiel au centre de la Terre O.

   (e) Par analogie avec l'électrostatique, en déduire l'énergie potentielle gravitationnelle d'une particule de masse m à la distance r du centre O de la Terre.

3. La Terre est maintenant percée d'un tunnel rectiligne entre deux points A et B de sa surface non diamétralement opposés. On négligera les forces d'inertie associées à la rotation de la Terre sur elle-même, et on négligera l'influence du tunnel sur le champ gravitationnel.

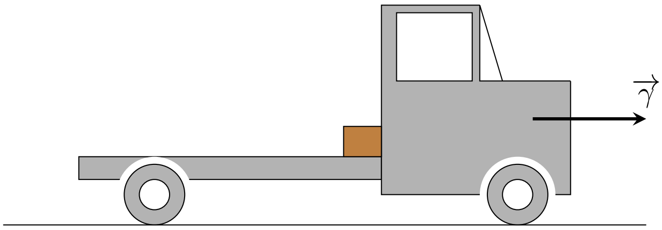


   (a) À l'aide d'une méthode énergétique, déterminer l'équation différentielle permettant de décrire le mouvement d'un point matériel de masse m glissant sans frottement dans le tunnel. Celui-ci est lâché sans vitesse depuis le point A. On pourra noter x la position du point matériel par rapport au milieu de [AB].

   (b) Estimer l'ordre de grandeur du temps caractéristique du mouvement sachant que $M_T = 6 \times 10^{24}\ kg$ et $R_T = 6400\ km$.

   (c) Commenter.

3 Camion qui accélère



Un camion démarre sur une route horizontale avec une accélération constante $\vec{\gamma}$. Sur sa plate-forme de longueur L est placé un carton homogène de longueur ℓ et de masse m. Les coefficients de frottement statique et dynamique entre le carton et la plate-forme seront notés respectivement f_s et f_d.

1. Dans un premier temps on suppose que le carton ne glisse pas sur la plate-forme. Montrer que ceci n'est possible que si l'accélération du camion vérifie une inégalité à expliciter en fonction de f_s et g.
2. La condition précédente n'étant pas réalisée, établir l'équation du mouvement du carton dans le cas où il y a glissement.
3. À quelle date le carton commence t-il à basculer de la plate-forme ?
4. Quelle est la distance parcourue par le camion avant le début du basculement du carton ?

4 PIÈGES ÉLECTRONIQUES

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 $\mathcal{R}$, 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) :

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

où V_0 et d sont des constantes.

1) 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).

2) 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.

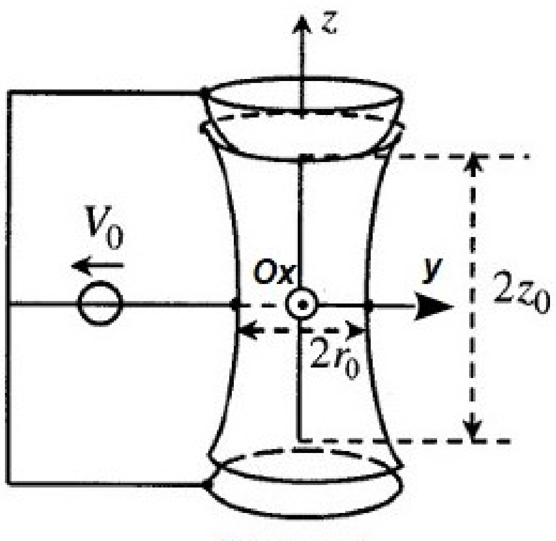


Figure 1

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.

3) 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.

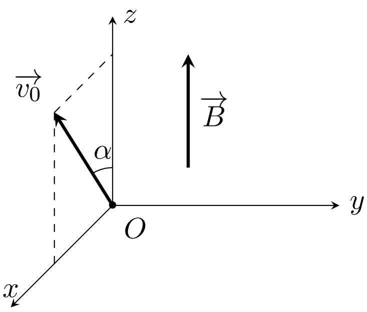
b) Exprimer, en fonction de V_0 et d, la pulsation ω_z du mouvement confiné le long de Oz. Calculer numériquement ω_z dans le cas où $V_0 = -5$ V et $d = 6$ mm ; en déduire la fréquence correspondante f_z en MHz.

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 $\overrightarrow{E} = \overrightarrow{0}$. 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.

6) Établir les équations paramétriques du mouvement, c'est à dire les expressions de $x(t)$, $y(t)$ et $z(t)$, sachant que l'origine O a été choisie au point où se trouvait l'électron à l'instant $t = 0$ et que sa vitesse initiale $\overrightarrow{v_0}$ est déterminée selon le schéma ci-dessous :



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

7) Montrer que le mouvement de l'électron est confiné dans le plan (Oxy) et calculer le rayon de la trajectoire dans le cas où $v_0 = 1{,}0.10^5$ m.s^{-1} et $\alpha = \pi/2$.

Le mouvement selon l'axe Oz est-il confiné ?

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 $\mathcal{R}$ en fonction de ω_c et ω_z.

9) À quelle équation différentielle satisfait la variable complexe $u = x + iy$?

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

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

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 dans le plan (Oxy) et le long de l'axe Oz.