

CONCOURS D'ADMISSION 2000

DEUXIÈME COMPOSITION DE PHYSIQUE

(Durée : 4 heures)

L'épreuve comporte **deux problèmes indépendants**, qui seront affectés du même poids dans le barème de notation. L'utilisation des calculatrices **est autorisée** pour cette épreuve.

Premier problème

L'objet de ce problème est l'étude de la répartition de charges « induite » dans un conducteur par une charge ponctuelle q située dans son voisinage, et le calcul de la force exercée alors sur la charge, l'ensemble étant en équilibre électrostatique.

On donne $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$.

Première partie

Un matériau conducteur semi-infini est limité par sa surface libre plane que l'on prendra comme plan xOy . Sur l'axe Oz , perpendiculaire à cette surface et orienté vers l'intérieur du conducteur, on place à l'extérieur du conducteur une charge ponctuelle q positive, en A , à la distance h de la surface libre (Fig. 1). On suppose dans cette première partie que le matériau est un conducteur parfait.

1.a) Quel est, à l'équilibre, le champ électrique \vec{E} à l'intérieur du conducteur ? Que peut-on dire du potentiel électrique dans le conducteur ? On prendra le potentiel nul à grande distance, aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur du conducteur.

b) Montrer que les charges électriques apparaissant dans ce conducteur parfait sous l'influence de la charge q sont nécessairement situées à la surface du conducteur.

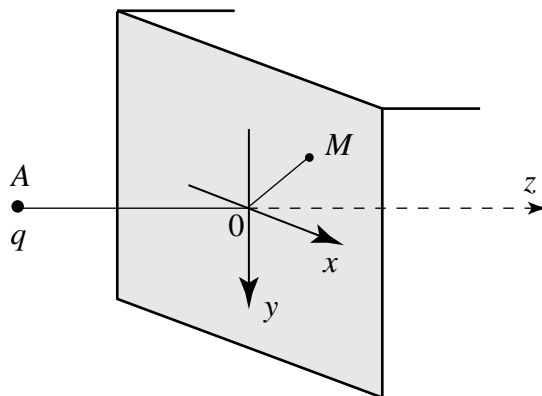


Figure 1

c) Etablir la relation entre le champ électrique $\vec{E}(M)$ dans le vide au voisinage immédiat d'un point M de la surface et la densité surfacique de charge $\sigma(M)$ sur le conducteur.

2. On admettra que dans le demi-espace *vide* ($z < 0$) le champ électrique et son potentiel, créés par la charge q en A et le conducteur, sont identiques à ceux qui seraient donnés, en l'absence de milieu conducteur, par la même charge q en A et une charge $-q$ placée au point image A' , symétrique de A par rapport au plan xOy .

a) Vérifier que le plan xOy est, pour ce système de deux charges, une surface équipotentielle ; préciser la valeur de son potentiel.

b) En déduire le champ électrique $\vec{E}(M)$ au voisinage d'un point M de la surface du conducteur, situé à une distance r de l'origine O (Fig. 1). Préciser direction et sens de $\vec{E}(M)$.

c) Déterminer la densité surfacique de charge $\sigma(r)$.

d) Montrer que l'on a l'inégalité simple $\left| \frac{\partial \sigma}{\partial r} \right| \leq \frac{3}{2} \frac{|\sigma|}{h}$.

3.a) Calculer la charge totale portée par la surface du conducteur.

b) Calculer la force \vec{F}_A exercée par le conducteur sur la charge q placée en A .

Deuxième partie

Dans un conducteur réel, non parfait, les charges mobiles sont « réparties » au voisinage de la surface sur une épaisseur moyenne λ dite « épaisseur d'écran ». La distribution des porteurs de charge mobiles (électrons) dans le conducteur n'est plus surfacique, mais caractérisée par un nombre de particules par unité de volume $n(r, z)$, ou densité volumique, en un point générique de coordonnées cylindriques (r, θ, z) d'axe Oz . Lorsque le conducteur est localement neutre, cette densité volumique est égale à n_0 , où n_0 est aussi le nombre volumique de charges (positives) fixes, liées au noyaux du cristal constituant le conducteur. On prendra comme conditions aux limites loin à l'intérieur du conducteur : $\lim_{z \rightarrow \infty} n(r, z) = n_0$. Le conducteur est maintenu à température uniforme et constante. Dans cette deuxième partie, on analyse l'importance de l'étalement des charges.

On définit le potentiel électrochimique $\tilde{\mu}(r, z)$ d'un électron, de charge $-e$, dans le conducteur comme la somme de deux contributions : une partie μ , potentiel chimique local par électron, qui ne dépend que de la densité $n(r, z)$ et de la température T , et une autre $-eV(r, z)$, où $V(r, z)$ est le potentiel électrique local dans le conducteur, soit :

$$\tilde{\mu}(r, z) = \mu[n(r, z), T] - eV(r, z).$$

1. On admet que la règle générale d'équilibre entre phases d'un système pour une espèce chargée (égalité des potentiels électrochimiques) s'applique ici aux potentiels électrochimiques

locaux, soit :

$$\tilde{\mu}(r, z) = \tilde{\mu}(r, z \rightarrow \infty).$$

a) Montrer qu'à grande distance : $\tilde{\mu}(r, z \rightarrow \infty) = \mu(n_0, T)$.

b) Réécrire l'équation d'équilibre à l'aide de $\left(\frac{\partial \mu(n, T)}{\partial n}\right)_T$, du gradient de $n(r, z)$ et du champ électrique $\vec{E}(r, z)$.

c) En déduire les expressions de la composante radiale $E_r(r, z)$ et de la composante $E_z(r, z)$ selon l'axe Oz .

2.a) On a toujours : $\left(\frac{\partial \mu(n, T)}{\partial n}\right)_T > 0$. Représenter sur un schéma les composantes du champ au voisinage de la surface. Quel rôle joue la composante radiale ?

b) Exprimer le rapport E_r/E_z à l'aide des dérivées partielles de $n(r, z)$.

3.a) Donner une estimation simple de $|\partial n / \partial z|$ en fonction de n , n_0 et λ .

b) En admettant que l'inégalité de la question **2.d)** de la première partie s'étend à la densité volumique de charge $\rho(r, z) = -e[n(r, z) - n_0]$, donner une borne supérieure à $|\partial n / \partial r|$, exprimée en fonction de n , n_0 et h .

c) En déduire une estimation simple du rapport E_r/E_z . Dans quelle limite le modèle du conducteur parfait utilisé dans la première partie est-il valable ?

Troisième partie

1.a) Dans la pratique, on a $|n - n_0|/n_0 \ll 1$. Montrer que la condition d'équilibre du conducteur donnée à la question **1.** de la deuxième partie peut se réécrire comme :

$$\rho(r, z) \left(\frac{\partial \mu(n_0, T)}{\partial n_0}\right)_T = -e^2 V(r, z).$$

b) Ecrire la relation générale existant par ailleurs entre la densité de charge $\rho(r, z)$ et le potentiel électrostatique $V(r, z)$.

c) En déduire l'équation aux dérivées partielles linéaire devant être satisfaite par $\rho(r, z)$; on introduira la longueur d'écran λ définie par $\lambda^2 = \frac{\epsilon_0}{e^2} \left(\frac{\partial \mu(n_0, T)}{\partial n_0}\right)_T$.

2. En coordonnées cylindriques, le laplacien s'écrit :

$$\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}.$$

Pour des raisons d'analyse dimensionnelle, il est possible d'effectuer le changement de variable et de fonction : $\rho(r, z; \lambda, h) 2\pi r dr dz = \bar{\rho}(R, Z; \lambda/h) 2\pi R dR dZ$, où l'on a utilisé les coordonnées réduites sans dimensions $R = r/h$ et $Z = z/\lambda$, et explicité la dépendance dans les paramètres λ, h . Relier ρ et $\bar{\rho}$. Ecrire l'équation aux dérivées partielles linéaire satisfaite par $\bar{\rho}(R, Z; \lambda/h)$.

3. On suppose dorénavant que $\lambda/h \ll 1$.

a) Montrer qu'un terme de l'équation précédente de la question **2.** devient alors négligeable, et en déduire que dans cette limite $\bar{\rho}$ se met sous la forme : $\bar{\rho}(R, Z; \lambda/h \ll 1) = f(R)g(Z)$, où $g(Z)$ est une fonction que l'on déterminera.

b) Dans le même cadre d'approximation, on admettra que la densité volumique de charge totale $\rho(r, z)$ obéit à la règle de somme :

$$\int_0^\infty \rho(r, z) dz = \sigma(r),$$

où $\sigma(r)$ est la densité surfacique de charge trouvée dans la première partie pour un conducteur parfait. Déterminer $f(R)$.

c) En déduire finalement l'expression de $\rho(r, z)$.

4. Quelle est, pour $z > 0$, l'expression du potentiel électrostatique $V(r, z)$ dans le conducteur? Déterminer le rapport $V(r, z)/V_0$ où V_0 est le potentiel créé en O par la charge q seule. Tracer les graphes de $V(r, z)/V_0$ en fonction de $R = r/h$ pour $z = 0$ et $z = \lambda$; on prendra $\lambda/h = 0, 1$. Commenter le résultat en comparant au cas du conducteur parfait.

5. Dans un métal, le potentiel chimique d'un électron de conduction est pratiquement identique à celui de température nulle et est donné par $\mu = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n_0)^{2/3}$, où $\hbar = h_{Planck}/2\pi$ est la constante de Planck « réduite » et m_e la masse de l'électron.

a) En introduisant le « rayon de Bohr » $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \cong 0,05 \text{ nm}$, exprimer la longueur d'écran λ_M dans un métal en fonction de a_0 et de n_0 .

b) Pour du cuivre, la densité électronique est $n_0 = 8,6 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Calculer la valeur de λ_{Cu} correspondante.

6. Dans un semi-conducteur faiblement dopé, la densité électronique est faible et les électrons de conduction se comportent à la température ordinaire comme un gaz classique. Leur potentiel chimique satisfait à :

$$\left(\frac{\partial \mu(n_0, T)}{\partial n_0} \right)_T = \frac{k_B T}{n_0},$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

a) Donner, dans ce cas, l'expression λ_{sc} de l'épaisseur d'écran en fonction de T et n_0 en

remplaçant simplement, dans l'expression de λ donnée dans la question **1.c)** de cette troisième partie, ε_0 par une permittivité ε pour tenir compte des propriétés diélectriques du matériau.

b) Selon le dopage, n_0 varie entre 10^{18} et 10^{25} m^{-3} . Calculer les valeurs correspondantes de λ_{sc} à la température ambiante pour laquelle $k_B T = 25 \times 10^{-3} \text{ eV}$, en prenant $\epsilon = 15 \epsilon_0$.

7. On s'intéresse maintenant à la force \vec{F}_A exercée sur la charge q en A .

a) En donner l'expression formelle sous forme d'une intégrale double contenant $\rho(r, z)$.

b) Evaluer cette intégrale à l'aide du résultat de la question **3.c)** de cette troisième partie ; on effectuera pour cela un développement limité de l'intégrand jusqu'au premier ordre en z/h , en justifiant qualitativement cette approximation.

Comparer le résultat à l'expression obtenue à la question **3.b)** de la première partie dans le cas d'un conducteur parfait.

Deuxième problème

Réduction du monoxyde d'azote en monoxyde de diazote

Données

Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C mol}^{-1}$.

	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$S_m^0 (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
CO(g)	-110,5	198
CO ₂ (g)	-393,5	214
NO(g)	+90	211
N ₂ O(g)	+82	220

$\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^-$	$\Delta_r G^\circ = -55 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}$	$E^\circ = +0,62 \text{ V}$
$\text{CO}_2(\text{g})/\text{CO}(\text{g})$	$E^\circ = -0,12 \text{ V}$
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$E^\circ = +0,17 \text{ V}$

Le monoxyde d'azote NO est un sous produit des processus de combustion à haute température qui pose de nombreux problèmes en matière d'environnement. L'oxydation de NO par l'oxygène de l'air produit le dioxyde d'azote NO₂ qui est à l'origine des pluies acides. De plus NO est un catalyseur de la réaction $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$ qui contribue à l'accroissement du « trou d'ozone ».

Par conséquent, il est essentiel de pouvoir limiter au maximum la formation de NO ou bien de pouvoir transformer NO en des produits respectant mieux l'environnement. L'objet de ce problème est d'aborder divers aspects de la réaction de réduction par CO de NO en monoxyde de diazote N₂O catalysée par un complexe du palladium.

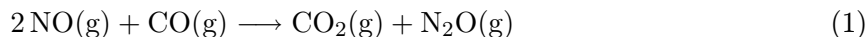
1.a) Donner les configurations électroniques à l'état fondamental de N et O.

b) Justifier qualitativement la différence d'électronégativité entre N et O. Comment cela se traduit-il sur la position relative en énergie des orbitales atomiques de N et O ?

c) Proposer une structure de Lewis pour NO. Pourquoi cette molécule se dimérise-t-elle facilement ?

d) Proposer une structure de Lewis pour N_2O compatible avec le résultat de la question **1.b)** (O n'est lié qu'à un seul atome d'azote). Quelle est la géométrie de N_2O ? Justifier.

2. On s'intéresse à la thermodynamique de la réduction de NO par CO en phase gaz suivant la réaction (1) :



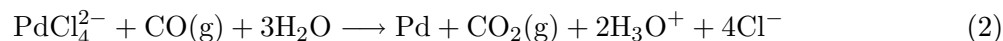
a) Donner l'expression en fonction de la température de $\Delta_r G_1^\circ$ enthalpie libre standard de cette réaction (on se placera dans l'approximation d'Ellingham). Justifier simplement le signe de $\Delta_r S_1^\circ$.

b) Quelles sont les influences respectives d'une augmentation de température ou de pression sur la position de l'équilibre (1) ?

3. La cinétique de la réaction (1) est lente en phase gaz et il est nécessaire d'utiliser un catalyseur. Un système catalytique efficace est constitué d'un mélange, en milieu acide chlorhydrique concentré, de dichlorure de palladium $PdCl_2$ et de dichlorure de cuivre $CuCl_2$.

a) Quel est dans le composé $CuCl_2$ le degré d'oxydation du cuivre ? Donner la configuration électronique de l'état fondamental de l'ion cuivre à ce degré d'oxydation ($Z=29$ pour Cu).

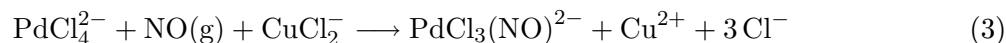
b) En milieu acide chlorhydrique concentré, le composé $PdCl_2$ se trouve sous la forme d'ion complexe $PdCl_4^{2-}$. La première étape dans le processus catalytique est la réduction du Pd(II) en Pd(0) par le monoxyde de carbone CO selon la réaction (2) :



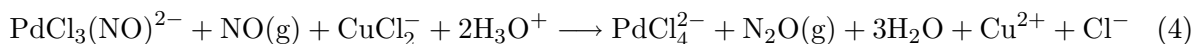
Donner la valeur de $\Delta_r G_2^\circ$, enthalpie libre standard à 298 K de cette réaction.

c) L'étape suivante est l'oxydation de Pd(0) par le Cu(II). Montrer qualitativement que l'oxydation du Pd par le Cu^{2+} pour donner $PdCl_4^{2-}$ et Cu^+ n'est pas possible thermodynamiquement. Calculer le potentiel normal standard du couple $Cu^{2+}/CuCl_2^-$. Conclusion.

4. Une fois qu'une concentration suffisante en Cu(I) est atteinte en solution, la réaction (3) se produit :



Dans cette réaction, le complexe $\text{PdCl}_3(\text{NO})^{2-}$ est un intermédiaire qui réagit ensuite avec NO et CuCl_2^- pour donner N_2O selon la réaction (4) :



a) Retrouver simplement que la réaction (1) est bien catalysée par un mélange, en milieu acide chlorhydrique fort, de dichlorure de palladium PdCl_2 et de chlorure cuivrique CuCl_2 .

On a pu montrer expérimentalement que la réaction (4) est l'étape cinétiquement déterminante dans la transformation catalytique de NO en N_2O . Dans tout ce qui suit, on utilisera la concentration en NO (notée $[\text{NO}]$) dans la solution sachant qu'il est possible de faire le lien entre $[\text{NO}]$ et la pression partielle p_{NO} qui est le paramètre expérimental.

b) Toutes les données cinétiques ont été mesurées selon la méthode de la vitesse initiale. Rappeler brièvement le principe de cette méthode.

c) La vitesse initiale de la réaction (4) est mesurée en suivant en spectrophotométrie visible l'évolution temporelle de la concentration $[\text{Cu}^{2+}]$ en Cu^{2+} . Montrer qu'aux temps courts $[\text{Cu}^{2+}]$ varie de manière linéaire en fonction du temps (équation (5)).

$$[\text{Cu}^{2+}] = k_{\text{obs}} \cdot t \quad (5)$$

On admettra que la concentration initiale en Cu^{2+} est négligeable.

d) Comme la réaction (4) est l'étape cinétiquement déterminante, quelle relation simple existe-t-il entre $[\text{PdCl}_3(\text{NO})^{2-}]_0$ et $[\text{PdCl}_4^{2-}]_0$, concentration initiale en Pd (II) ? Pour différentes valeurs de $[\text{PdCl}_4^{2-}]_0$, on a mesuré k_{obs} dont les valeurs sont reportées dans le tableau 1 (les concentrations des autres réactifs sont constantes et en excès). Quel est l'ordre partiel par rapport à $\text{PdCl}_3(\text{NO})^{2-}$ de la réaction (4) ?

$[\text{PdCl}_4^{2-}]_0 \times 10^3 \text{mol L}^{-1}$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
$k_{\text{obs}} \times 10^5 \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	2,9	7,0	11,1	15,0	19,2	22,8

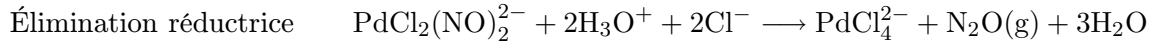
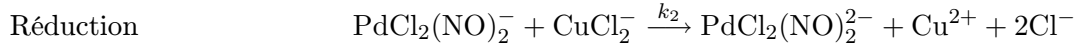
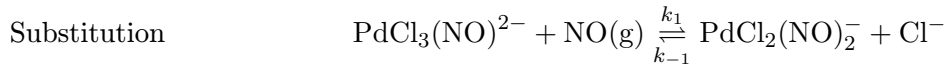
Tableau 1

Influence de la concentration initiale en Pd(II) sur la cinétique de la réaction (4)

5. De la même manière, on montre que l'ordre partiel par rapport à NO est 1, celui par rapport à H_3O^+ et Cl^- est 0 et que pour CuCl_2^- la situation est plus compliquée (voir la question **5.d**). Le but de cette dernière question est de proposer un mécanisme pour la réaction (4) qui soit en accord avec les données expérimentales.

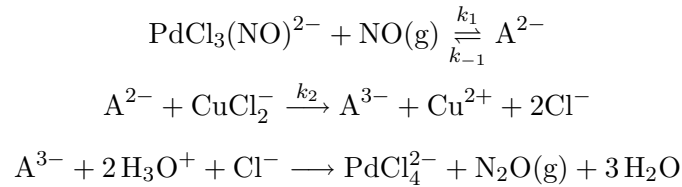
a) On pourrait tout d'abord envisager la formation d'un composé dinitrosyl qui conduirait

à N₂O par couplage réducteur selon le mécanisme suivant :



La réaction d'élimination réductrice est en fait composée de plusieurs étapes élémentaires mais seule l'équation bilan a été écrite car l'étape de réduction est généralement l'étape cinétiquement déterminante. Expliquer pourquoi la première étape de ce mécanisme est en contradiction avec l'observation expérimentale d'un ordre nul par rapport à Cl⁻.

b) Un autre mécanisme pourrait être proposé dans lequel la première étape est une attaque du ligand nitrosyl NO de PdCl₃(NO)²⁻ par une molécule de NO pour donner un complexe A²⁻. Ce complexe est réduit par CuCl₂⁻ pour donner A³⁻. Ensuite le complexe A³⁻ réagit de manière rapide avec H₃O⁺ pour donner N₂O et H₂O. Le mécanisme peut-être résumé ainsi :



Montrer que la vitesse globale de la réaction est identique à la vitesse de formation de A³⁻.

c) En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire, exprimer la vitesse ν de la réaction en fonction de k_1, k_{-1}, k_2 , [PdCl₃(NO)²⁻], [NO] et [CuCl₂⁻]. Les observations expérimentales sont-elles bien reproduites ?

d) Dans le tableau 2 sont reportées les valeurs de k_{obs} pour différentes valeurs de la concentration initiale en CuCl₂⁻.

[CuCl ₂ ⁻] ₀ mol L ⁻¹	0,025	0,05	0,075	0,1	0,125	0,15	0,175	0,2
$k_{\text{obs}} \times 10^4 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	2,9	4,7	6,0	6,9	7,6	8,2	8,7	9,0

Tableau 2
Influence de la concentration initiale en Cu(I) sur la cinétique de la réaction (4)

Tracer k_{obs} en fonction de [CuCl₂⁻]₀ et commenter l'allure de la courbe en relation avec la loi de vitesse déterminée ci-dessus. Quelle courbe faudrait-il tracer pour vérifier que le mécanisme ci-dessus est en accord avec les données expérimentales ?

* *

*