

Centrale Physique et Chimie MP 2001 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Pierre Flauder (ENS Lyon) ; il a été relu par Grégoire Deback (ENS Lyon), Stéphane Ravier (ENS Lyon) et Sébastien Taillemite (École Nationale Supérieure de Chimie de Paris).

La première partie du sujet traite de la chimie de l'aluminium, la seconde partie porte sur l'étude du rayonnement du corps noir.

Dans la partie chimie, on étudie les propriétés chimiques de l'aluminium, puis sa stabilité en solution aqueuse. Dans la partie physique, on étudie en premier lieu la pression cinétique d'un gaz parfait, puis la pression de radiation d'un gaz de photons. La fin du problème aborde l'aspect thermodynamique du gaz de photons et l'établissement de la loi régissant la densité spectrale d'énergie pour le corps noir.

Le problème de chimie ne comporte pas de difficulté majeure et reste assez proche du cours. La partie physique est peu calculatoire et traite différents aspects de la pression de radiation.

Indications

Problème de chimie

- I.A.5 Ne pas oublier de recalculer l'énergie de la dernière orbitale de l'ion.
- I.A.6 Comparer la stabilité des éléments selon leur configuration électronique, en utilisant les règles de remplissage.
- I.B.3 Utiliser l'expression de la masse volumique dans une maille élémentaire.
- I.B.4 Écrire la condition de contact.
- I.C.2 Étudier les valeurs des x_i pour les valeurs extrêmes du pH.
- I.C.3.a Faire des hypothèses sur les entités prédominantes et les vérifier *a posteriori* avec le graphe fourni.
- I.C.3.b Remarquer que la quantité de précipité est maximale quand celle des espèces dissoutes est minimale et traduire ce constat en termes de solubilité.
- I.C.3.c Faire le lien avec la question précédente en ce qui concerne la solubilité minimale.
- I.D.3 Étudier les réactions qui se produisent à l'aide du diagramme tracé précédemment.

Problème de physique

- II.A.2 Remarquer que si l'on ne considère que les photons susceptibles d'atteindre l'élément dS pendant dt , seule la composante v_x intervient.
- II.A.4 Sommer les probabilités pour avoir la quantité totale de mouvement.
- II.B.1.d Injecter \vec{E} dans l'équation qu'il vérifie, après avoir fait les modifications dues aux approximations. Exprimer ensuite \vec{j} en fonction de \vec{B} . Enfin, intégrer la force élémentaire de Laplace pour trouver la force en fonction du champ magnétique. Exprimer cette force en fonction du champ électrique total se situant dans le vide.
- II.B.2.a Considérer les particules comme ayant une vitesse $c\vec{u}$ avec le même raisonnement qu'à la question II.A.
- II.B.2.b Reconsidérer la question précédente avec des photons de fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$ puis intégrer dP .
- II.B.3.b Calculer le volume dans lequel sont contenus les photons qui frapperont la surface pendant dt , en utilisant l'angle solide correspondant.
- II.B.3.c Remarquer que le flux de puissance est conservé à travers toute sphère de centre celui du Soleil.
- II.B.4.c Faire des développements limités pour de faibles et de très grandes valeurs du terme $\frac{h\nu}{k_B T}$ et retrouver ainsi les lois précédentes. Intégrer u_ν pour trouver a .
- II.B.5.c Considérer l'intensité totale comme la somme des intensités des deux ondes de fréquences voisines et factoriser la somme de cosinus dans l'expression.

Problème de chimie
 Quelques propriétés de l'aluminium

I.A.1 On peut décrire comme suit les trois nombres quantiques n , l et m :

- n est le nombre quantique principal : il définit à lui seul l'énergie de l'orbitale (il donne l'énergie des orbitales tant qu'il n'y a que l'atome, lorsqu'il n'y a pas de champ extérieur qui pourrait lever la dégénérescence).
- l est le nombre quantique secondaire : il est lié à la quantification du module du moment cinétique orbital.
- m est le nombre quantique magnétique : il est lié à la quantification de la projection sur Oz, du vecteur moment cinétique orbital.

I.A.2 Les orbitales s , p , d ... sont définies par le nombre quantique l (pour une orbitale s , on a $l = 0$; pour une orbitale p , on a $l = 1$, etc.). Pour une orbitale $3d$,

$$n = 3 \quad \text{et} \quad l = 2$$

et pour une orbitale $4p$

$$n = 4 \quad \text{et} \quad l = 1$$

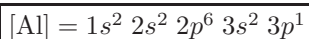
I.A.3 On sait que $-l < m < l$; il y a $(2l + 1)$ orbitales dégénérées pour chaque niveau d'énergie. Donc, pour une orbitale de type p ,

$$l = 1 \quad \text{et} \quad m \in \{-1, 0, 1\}$$

Et pour une orbitale de type d , on a

$$l = 2 \quad \text{et} \quad m \in \{-2, -1, 0, 1, 2\}$$

I.A.4 La configuration électronique de l'aluminium dans son état fondamental est, d'après les règles de remplissage,



ou encore :



Pour déterminer les énergies des niveaux, il faut d'abord calculer les constantes d'écran :

$$\begin{aligned} \sigma_{1s} &= \sigma(n = 1) = 0,35 \\ \sigma_{2p} &= \sigma_{2s} = \sigma(n = 2) = (2 \times 0,85) + (7 \times 0,35) = 4,15 \\ \sigma_{3p} &= \sigma_{3s} = \sigma(n = 3) = (2 \times 0,35) + (8 \times 0,85) + (2 \times 1) = 9,5 \end{aligned}$$

Les constantes d'écran des orbitales de même groupe sont égales, du fait que les coefficients σ sont les mêmes pour les électrons du même groupe.

On a donc les énergies des orbitales avec la formule donnée par l'énoncé :

$$\begin{aligned} E_{1,0} &= -2180 \text{ eV} \\ E_{2,0} = E_{2,1} &= -266 \text{ eV} \\ E_{3,0} = E_{3,1} &= -18,5 \text{ eV} \end{aligned}$$

I.A.5 On définit l'énergie de première ionisation comme la différence d'énergie entre l'ion et l'atome :

$$El_i(\text{Al}) = E(\text{Al}^+) - E(\text{Al})$$

On écrit la configuration électronique de Al^+ :

$$[\text{Al}^+] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$$

On remarque qu'il faut recalculer la nouvelle constante d'écran :

$$\sigma'_{3s} = (8 \times 0,85) + (1 \times 0,35) + (2 \times 1) = 9,15$$

On calcule les énergies de la totalité des orbitales pour l'ion et l'atome :

$$E(\text{Al}) = 2 \times E_{1,0} + 2 \times E_{2,0} + 6 \times E_{2,1} + 2 \times E_{3,0} + 1 \times E_{3,1}$$

$$E(\text{Al}^+) = 2 \times E_{1,0} + 2 \times E_{2,0} + 6 \times E_{2,1} + 2 \times E'_{3,0}$$

où E' est l'énergie recalculée avec la nouvelle constante d'écran : $E'_{3,0} = -23,40 \text{ eV}$ car il y a un électron de moins dans le dernier groupe. On a alors l'expression de l'énergie d'ionisation :

$$El_i(\text{Al}) = E(\text{Al}^+) - E(\text{Al}) = 2 \times E'_{3,0} - 2 \times E_{3,0} - 1 \times E_{3,2}$$

$$El_i(\text{Al}) = 2 \times (-22,40) - 2 \times (-18,5) - 1 \times (-18,5)$$

soit, numériquement,

$$El_i(\text{Al}) = 10,7 \text{ eV}$$

L'approximation de Slater, qui est utilisée pour obtenir l'expression approchée des énergies des orbitales, n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux.

L'approximation de Slater consiste à considérer que le noyau est écranté par les électrons se trouvant entre lui et un électron considéré dans une couche précise ; les électrons qui écrantent se situent uniquement dans le même groupe ou des groupes inférieurs. Cet électron ne « voit » pas le noyau avec sa charge totale.

I.A.6 Le magnésium ionisé possède un électron non apparié. En revanche l'aluminium possède deux électrons de valence appariés et ils remplissent une couche complète. L'ion Al^+ est stabilisé d'après les règles de remplissage (couche complète et électron apparié), ce qui n'est pas le cas de l'ion Mg^+ , donc son énergie d'ionisation est plus faible.

On remarque alors que l'origine du désaccord avec l'approximation de Slater, est en partie due au fait que cette dernière ne tient pas compte de la stabilité engendrée par les sous-couches pleines.

I.B.1 Schéma de la maille conventionnelle du réseau cristallin (c.f.c)