

E3A Physique et Chimie MP 2007 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Pierre-Marie Billangeon (ESPCI) et Jules Valente (Chimie ParisTech) ; il a été relu par Fabien Grégis (ENS Cachan), Marc-Alexandre Schott (ENS Cachan), Mickaël Profeta (Professeur en CPGE) et Stéphane Ravier (Professeur en CPGE).

Le problème de physique porte sur les colloïdes métalliques.

- On commence par quelques rappels d'électrostatique et de thermodynamique utiles pour la suite. Cette partie ne présente pas de difficulté particulière.
- Dans un deuxième temps, on étudie un modèle simple de l'interaction électrostatique entre deux particules colloïdales dans un solvant ionique. On montre en particulier que l'interaction entre les particules de colloïdes chargées est écran-tée par la réorganisation locale des ions du solvant à proximité de la surface des colloïdes (modèle de Debye).
- Enfin, dans la troisième partie, on établit un critère d'agrégation d'une suspension colloïdale en s'appuyant sur les résultats de la deuxième partie.

Les questions restent proches du cours et sont bien guidées. L'énoncé introduit parfois des développements intéressants, par exemple en détaillant des potentiels, mais sans donner de précisions et en restant à la surface des choses, ce qui peut donner l'impression de simples développements calculatoires alors qu'en fait, on aborde dans ces questions des théories physiques assez évoluées.

Le problème de chimie est centré sur l'argent et son utilisation sous forme de suspension dans les verres photochromes.

- La première partie s'intéresse à l'argent métallique, aussi bien sa structure que sa production industrielle. L'étude de la structure se fait via des questions classiques de cristallographie, très proches du cours et qui doivent être traitées rapidement. Quant à l'étude du procédé industriel de récupération de l'argent, elle nécessite de bien maîtriser les diagrammes d'Ellingham, ainsi que les notions qui leur sont reliées, comme l'entropie standard de réaction, l'enthalpie standard de réaction et l'affinité chimique. En effet, le rapport du jury déplore que la plupart des candidats ne puissent interpréter les ruptures de pente de tels diagrammes.
- La seconde partie étudie les verres photochromes et les cristaux de chlorure d'argent dopés au cuivre utilisés dans le procédé. Après quelques questions de cristallographie, qui s'éloignent plus du programme que dans la première partie, l'énoncé aborde des considérations cinétiques. Selon le rapport du jury, celles-ci n'ont pas été bien réussies le jour du concours.

INDICATIONS

Physique

- A.1.d La permittivité diélectrique ε de l'espace entre les deux armatures est assimilée à celle du vide ε_0 .
- B.2 La création d'entropie est nulle pour une transformation réversible.
- C.1.d Utiliser le théorème de Gauss.
- D.1.a Linéariser l'expression de la densité volumique de charge ρ .
- D.1.c On considère une solution d'ions monovalents, donc $Z = 1$. Penser aussi à convertir la concentration molaire en ions en nombre d'ions par unité de volume n_0 pour l'application numérique.
- D.2.a Utiliser le fait que le champ électrique est l'opposé du gradient du potentiel électrique, soit $E = -dV/dx$ dans le cas unidimensionnel, expression qu'il faut dériver selon x .
- E.1 Reprendre l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre généralisée dG déterminée à la question B.2.
- E.2 Utiliser l'expression de la densité surfacique de charge σ établie à la question D.2.c, ainsi que l'identité trigonométrique $\operatorname{ch}(2x) - 1 = 2 \operatorname{sh}^2(x)$.
- F.1.a Chaque sphère étant assimilée à son plan tangent, L représente la distance entre les deux extrémités les plus proches des deux colloïdes.
- F.1.d Analyser les symétries du problème.
- F.1.e Utiliser à nouveau la première relation établie à la question D.2.b.
- F.1.f Utiliser ici aussi le résultat de la question C.1.d.
- G.1.b La courbe (2) correspond au cas particulier où il existe une valeur κ_0 telle que simultanément $y(\kappa_0) = 0$ et $y'(\kappa_0) = 0$.

Chimie

- A.2 Trouver la plus petite distance séparant deux atomes d'argent voisins et l'exprimer en fonction du rayon de l'atome et du paramètre de maille.
- A.3 Pour déterminer la masse volumique, calculer la masse des noyaux d'une maille en utilisant la masse molaire de l'argent ainsi que le nombre d'Avogadro et diviser par le volume de la maille.
- B.1.c Détailler l'expression de $\Delta_r S^\circ$.
- B.1.d Écrire les équations de fusion et, par combinaison linéaire avec les autres équations de réactions, obtenir les équations de réaction du système sur les différents domaines de température. En déduire les grandeurs thermodynamiques associées.
- B.2.a Penser à la teneur approximative en dioxygène de l'air.
- C.2.a Les sites interstitiels de ce cristal sont du même type que ceux que l'on trouve dans une structure CFC classique mais du fait de la présence des anions, un seul des deux types de sites est disponible.
- D.1 Utiliser la loi de Van't Hoff pour écrire les vitesses d'apparition des espèces.
- D.2 Trouver l'expression de $[Cu^{2+}(A)]$ et la réinjecter dans l'expression de la vitesse d'apparition de $[Cu^{2+}(B)]$.
- D.3.b Expliciter l'expression de $k_1 + k_3$ grâce à la loi d'Arrhenius (additionner deux constantes de réaction ne revient pas à additionner deux énergies d'activation...). Pour ce faire, utiliser l'approximation donnée à la question suivante.

PHYSIQUE DES COLLOÏDES MÉTALLIQUES



Ce sujet constitue un bon moyen de tester ses connaissances de cours : le jury a d'ailleurs regretté que « les questions de cours n'aient pas été bien traitées ». Les correcteurs semblent aussi avoir été agacés par le fait que de « trop nombreux résultats sont livrés sans justification claire » : ils ont apprécié le « candidat qui développe une démarche précise s'appuyant sur des connaissances solides », plutôt que « celui qui, au contraire, tente par n'importe quel moyen d'aboutir à un résultat qu'il ne comprend pas ».

L'honnêteté intellectuelle est une qualité essentielle pour un scientifique. Il faut aussi garder à l'esprit que « les applications numériques doivent être accompagnées de l'unité appropriée sans quoi, le résultat, même juste, s'avère sans valeur ».

Enfin, la forme revêt aussi son importance dans l'appréciation globale d'une copie : de manière générale, la rédaction apparaît « trop pauvre et émaillée de fautes d'orthographe ». Ce dernier point est loin d'être un détail : le soin apporté à la rédaction est un élément d'appréciation essentiel pour le jury car il témoigne de la capacité de s'exprimer de façon claire, qualité essentielle dans tout type d'environnement professionnel.

I. PRÉLIMINAIRES

A. Calculs de capacités

A.1.a Le problème décrit dans cette partie est à symétrie cylindrique : l'invariance par rotation autour de l'axe (Oz) garantit l'indépendance de V par rapport à θ . En outre, puisque l'on suppose que le diamètre des armatures est grand devant la distance a qui les sépare, le potentiel V est aussi indépendant de ρ . Par voie de conséquence le potentiel électrique V ne dépend que de z . Entre les armatures, il vérifie l'équation de Laplace

$$\Delta V(z) = 0$$

Le potentiel électrique V ne dépendant que de z , on en déduit qu'il est solution de l'équation différentielle

$$\frac{d^2V}{dz^2}(z) = 0$$

En supposant que le diamètre des armatures est grand devant la distance qui les sépare, on néglige les effets de bord : en pratique cette approximation est pleinement justifiée.

A.1.b En procédant à une double intégration par rapport à z de l'équation différentielle linéaire homogène du second ordre établie précédemment, on trouve

$$V(z) = C^{\text{te}}_1 z + C^{\text{te}}_2$$

C^{te}_1 et C^{te}_2 sont deux constantes d'intégration que l'on détermine à l'aide des conditions aux limites vérifiées par le potentiel électrique V . En effet, d'après l'énoncé

$$\begin{cases} V(z=0) = V_1 \\ V(z=a) = V_2 \end{cases}$$

d'où

$$\begin{cases} C^{te}_1 = \frac{V_2 - V_1}{a} \\ C^{te}_2 = V_1 \end{cases}$$

On en déduit que le potentiel électrique V entre les armatures s'écrit

$$V(z) = (V_2 - V_1) \frac{z}{a} + V_1$$

A.1.c Le champ électrique \vec{E} entre les armatures est l'opposé du gradient de potentiel électrique V , soit dans la géométrie unidimensionnelle considérée ici

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V = -\frac{dV}{dz}(z) \vec{u}_z$$

La projection de cette relation (écrite en coordonnées cylindriques) selon z s'écrit

$$E(z) = -\frac{dV}{dz}(z)$$

On en conclut que le champ électrique entre les armatures vaut

$$E(z) = \frac{(V_1 - V_2)}{a}$$

A.1.d Appliquons le théorème de Gauss : on choisit comme surface d'intégration une surface fermée (Σ) délimitée par deux plans (Σ_1) et (Σ_2) de section \mathcal{S} situés respectivement en $z=0$ et z , ainsi que par une paroi tubulaire (Σ_3) en tout point parallèle à l'axe (Oz). Les propriétés électriques de l'espace entre les deux armatures étant assimilées à celles du vide ($\varepsilon = \varepsilon_0$), le théorème de Gauss s'écrit

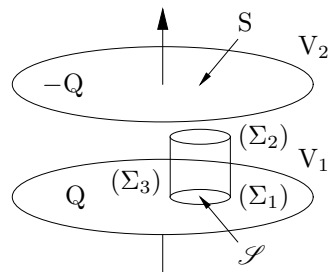
$$\oiint_{(\Sigma)} \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{\mathcal{S}}}{\varepsilon_0 S}$$

Or sur (Σ_1), le champ électrique est nul car les armatures sont des conducteurs parfaits. De plus, sur (Σ_3), le champ électrique est en tout point parallèle à la surface, donc $\vec{E} \cdot d\vec{S} = 0$. Par conséquent,

$$\oiint_{(\Sigma)} \vec{E} \cdot d\vec{S} = \iint_{(\Sigma_2)} \vec{E} \cdot d\vec{S} = E(z) S$$

Soit finalement

$$E(z) = \frac{Q}{\varepsilon_0 S}$$



Les correcteurs ont constaté que le théorème de Gauss « est écrit de manière approximative, sans précision claire de la surface d'application, sans le moindre schéma explicatif ». Ce sont là deux erreurs qu'il faut éviter : l'application du théorème de Gauss n'a de sens que si la surface fermée sur laquelle on effectue l'intégration est clairement définie.