

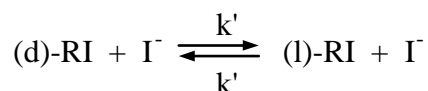
Le sujet est composé de deux exercices totalement indépendants .

Exercice 1 :

On fait réagir dans la propanone du 2-iodooctane dextogyre, noté (d)-RI avec de l'iodure de sodium. La solution est placée dans un polarimètre et on étudie la variation du pouvoir rotatoire α au cours du temps.

Des rappels relatifs au pouvoir rotatoire sont donnés dans le document 1 .

Dans l'hypothèse d'un mécanisme SN_2 , la réaction est notée :



I1. Indiquer qualitativement comment varie α et sa valeur limite quand t tend vers l'infini.

I2. On pose : $[(d)\text{-RI}]_0 = a$; $[(l)\text{-RI}]_0 = b$; $[\text{I}^-]_0 = c$; $[(d)\text{-RI}] = x$; $[(l)\text{-RI}] = y$

Exprimer, à un instant t , α en fonction de x, y, l et $[\alpha]$: pouvoir spécifique de (d)-RI.

Exprimer $d\alpha / dt$ en fonction de α, k' et $[\text{I}^-]$.

L'expérience est réalisée à $29,6^\circ\text{C}$ avec $a+b = 0,0819 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ et $c = 0,1600 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. On obtient :

t(s)	0	357	1211	2634	4565	6334
$\alpha(^{\circ})$	1,88	1,63	1,15	0,66	0,30	0,15

Evaluer k' .

Document 1 : On rappelle qu'une substance i optiquement active placée dans un polarimètre (tube de longueur l) à la concentration C_i fait tourner le plan de polarisation d'une onde plane monochromatique polarisée rectilignement d'un angle α_i qui vérifie la loi de Biot : $\alpha_i = [\alpha_i]lC_i$.

$[\alpha_i]$ s'appelle le pouvoir rotatoire spécifique de la substance i et est caractéristique de cette substance (pour une température t une longueur d'onde fixées). Si $[\alpha_i]$ est positif, la substance est dite dextogyre, noté (d) ; si $[\alpha_i]$ est négatif, la substance est dite lévogyre , noté (l).

Le pouvoir rotatoire α_i est une grandeur additive .

Pour 2 composés énantiomères , les pouvoirs rotatoires spécifiques sont opposés.

II. Exercice 2 : Croissance de GaAs (s) par épitaxie en phase gazeuse

Données :

Elément	Ga	Al	As	In	P
Numéro atomique Z	31	13	33	49	15

Grandeurs thermodynamiques standard à 298K :

	GaAs(s)	Ga(CH ₃) ₃ (g)	AsH ₃ (g)	CH ₄ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJmol ⁻¹)	-89	-35	66	-75
S_m° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	63	200	220	186

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Masse molaire : } M(\text{GaAs}) = 145 \text{ g mol}^{-1}$$

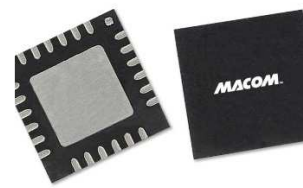
$$\text{Masse volumique : } \rho(\text{GaAs}) = 5300 \text{ kg m}^{-3}$$

Les matériaux semi conducteurs de la famille de l'arséniure de gallium possèdent des propriétés optiques originales qui les rendent très bien adaptés au traitement du signal optique. Cet exercice envisage l'aspect cinétique de l'obtention de ces matériaux.

Epitaxie : Opération qui consiste à faire croître une couche de matériau semiconducteur sur un substrat, cette couche ayant la même orientation cristalline que le substrat.



GaAs



Amplificateur radio en arséniure de gallium de Macom Technology

Plombées par le recul des ventes de smartphones, les puces radiofréquences en arséniure de gallium devraient reprendre leur croissance à partir de 2020 grâce au démarrage de la 5G, selon le cabinet TrendForce. Une perspective de nature à réjouir les Américains Skyworks et Qorvo, qui trident environ 80% du marché mondial.

IIA. Structures électroniques

II1. Déterminer les configurations électroniques des atomes Ga, In, Al, As et P dans leur état fondamental.

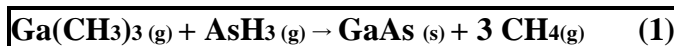
Classer ces éléments en deux groupes selon la colonne de la classification périodique à laquelle ils appartiennent.

II2. Justifier que le Gallium et l'Arsenic s'associent pour donner un corps de formule chimique GaAs (Arséniure de Gallium).

II3. Faire une liste de tous les composés analogues à GaAs que l'on peut construire à partir de deux éléments pris dans le tableau donné au début de cette partie. Ces matériaux sont appelés « composés binaires **III-V** ».

IB. Aspect thermodynamique

Une méthode permettant d'obtenir des couches de GaAs(s) d'épaisseur bien contrôlée est basée sur la réaction :



II4. Calculer numériquement l'entropie et l'enthalpie molaires standard de la réaction (1) à 298 K.

On négligera dans la suite les variations de ces grandeurs avec la température.

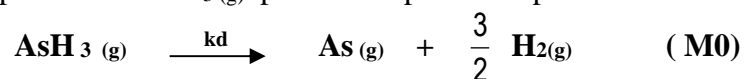
II5. Préciser qualitativement l'influence de la température et de la pression sur l'avancement de la réaction (1).

II6 - On se place à la température $T = 750 \text{ K}$. Calculer numériquement la constante d'équilibre de la réaction (1) et commenter.

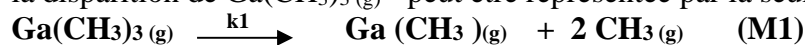
IIC. Aspect cinétique

On s'intéresse dans cette question à un modèle cinétique simplifié de la réaction (1).

La disparition de $\text{AsH}_3(\text{g})$ peut être représentée par la seule réaction (M0)



la disparition de $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{g})$ peut être représentée par la seule réaction (M1) :



La formation de $\text{GaAs}_{(\text{s})}$ peut être représentée par la seule réaction (M2):



Ces trois réactions sont à considérer simultanément et seront traitées comme des processus (actes) élémentaires. Les constantes k_d , k_1 et k_2 sont les constantes de vitesses de ces différentes réactions.

■ On réalise la réaction (1) dans une enceinte cylindrique de volume V et de section S ;

$$\text{on posera } \alpha = \frac{S}{V} = 10^4 \text{ m}^{-1}$$

■ Initialement, à $t = 0$, on place dans l'enceinte une concentration C_0 de $\text{AsH}_3(\text{g})$ et une concentration C_1 de $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{g})$. La concentration initiale en $\text{Ga}(\text{CH}_3)(\text{g})$ est nulle.

■ On admet que le GaAs solide est seulement formé sur la base de l'enceinte, de section S . L'épaisseur de la couche de $\text{GaAs}_{(\text{s})}$ (supposée homogène) est notée $e(t)$.

*La suite a pour objectif d'étudier le taux de croissance de la couche déposée défini par $\frac{de}{dt}$.
On envisage d'abord une résolution analytique puis une résolution numérique à l'aide du langage de programmation Python.*

Résolution analytique

II7. Déterminer la concentration d' $\text{AsH}_3(\text{g})$, $C_A(t)$, en fonction de C_0 , k_d et t .

II8. La réaction (M0) a une énergie d'activation $E_a = 184 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la constante de vitesse vaut $k_d = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à $T = 580 \text{ K}$.

Calculer numériquement la constante de vitesse k_d à 750 K . En déduire le temps nécessaire à la disparition de 99% de $\text{AsH}_3(\text{g})$ à 750 K .

II9. On opère en présence d'un fort excès de $\text{AsH}_3(\text{g})$ (i.e. $C_1 \ll C_0$) et on considère que la réaction (M0) est beaucoup plus rapide que les processus (M1) et (M2). Montrer que, dans ces conditions, la réaction (M2) peut être considérée comme une réaction du premier ordre dont on exprimera la constante de vitesse k'_2 en fonction de k_2 et C_0 .

II10. Déterminer les concentrations en $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3(\text{g})$ et $\text{Ga}(\text{CH}_3)(\text{g})$, notées respectivement $C_T(t)$ et $C_M(t)$, en fonction de t , k_1 , k'_2 , C_1 .

II11. Exprimer $\frac{de}{dt}$ en fonction de $C_M(t)$, k'_2 , du rapport $\alpha = \frac{S}{V}$, de la masse volumique ρ et de la masse molaire M de $\text{GaAs}_{(\text{s})}$.

II12. Dans les conditions expérimentales choisies, on a $k_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $k'_2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Déterminer, d'abord analytiquement en fonction de k_1 et k'_2 , puis numériquement, l'instant t_{max} où le taux de croissance est maximal.

Déterminer numériquement ce taux de croissance maximal $\left(\frac{de}{dt}\right)_{\text{max}}$ que l'on peut obtenir pour une concentration initiale $C_1 = 0,01 \text{ molL}^{-1}$.

Commenter le résultat. Quel intérêt présente un taux de croissance très faible ?

Résolution numérique : compléter le fichier python fourni disponible sur Cappytale avec le lien <https://cappytale2.ac-paris.fr/web/c/1660-865430>

III13. La méthode de résolution précédente montre la nécessité de résoudre des équations différentielles de la forme $f'(t) = F(f, t)$.

Une méthode de résolution classique est la méthode d'Euler : décrire son principe et la mettre en œuvre sur l'exemple de la fonction $C_A(t)$ afin de tracer l'évolution temporelle de la concentration C_A .

L'intervalle des temps à considérer est $[0, 0,1s]$.

La liste des valeurs de t sera notée **dates** ; celle des valeurs de la concentration de AsH_3 sera notée **Concentrations**.

III14. La résolution d'une équation différentielle ou d'un système d'équations peut également se faire à l'aide de la fonction **odeint** : cf annexe 1

On utilisera le vecteur (CT, CM, e) afin de résoudre les équations différentielles vérifiées par $CT(t)$, $CM(t)$ et $e(t)$.

L'intervalle de temps à considérer ici est $[0, 500s]$

Tracer le graphe permettant de visualiser les variations de l'épaisseur en fonction du temps, l'épaisseur sera exprimée en μm .

III15. Tracer le graphe illustrant les variations du taux de croissance en fonction du temps.

Déterminer l'instant t_{max} pour lequel le taux de croissance est maximal et la valeur de ce taux maximal.

Comparer aux valeurs obtenues par la résolution analytique et regarder l'influence du nombre de valeurs choisi pour la variable t .

Annexe 1 : Utilisation de la fonction odeint pour résoudre une équation différentielle ou un système d'équations différentielles

■ La fonction `odeint` doit être chargée à partir du module `scipy.integrate` :

Chargement du module : `from scipy.integrate import odeint`

■ Cette méthode de résolution numérique ne concerne que des équations différentielles du 1^{er} ordre que l'on peut mettre sous la forme : $\mathbf{f}'(t) = \mathbf{F}(\mathbf{f}(t), t)$.

\mathbf{f} est la fonction de la variable t que l'on cherche à déterminer, $\mathbf{f}'(t)$ désigne la fonction dérivée (par rapport à la variable t) de \mathbf{f} .

La valeur de \mathbf{f} à l'instant t_0 doit être connue (**condition initiale**)

■ Principe de la résolution :

On se donne un vecteur $t = (t_0, t_1, \dots, t_n)$ qui donne l'échantillon de temps sur lequel on veut résoudre le problème. Partant de $\mathbf{f}_0 = \mathbf{f}(t_0)$ qui est imposé, on calcule de proche en proche des approximations $\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2, \dots, \mathbf{f}_n$ de $\mathbf{f}(t_1), \mathbf{f}(t_2), \dots, \mathbf{f}(t_n)$ en utilisant les valeurs de la dérivée de \mathbf{f} , c'est-à-dire la fonction \mathbf{F} .

■ Utilisation de odeint

① Créer un tableau numpy des valeurs de la variable dont dépend la fonction \mathbf{f} cherchée, solution de l'équation différentielle. Ainsi, par exemple, pour l'équation différentielle décrite ci-dessus, la variable est le temps t ; on crée le tableau numpy $T = \text{np.linspace}(\text{min}, \text{max}, \text{nombre de valeurs})$

② Définir la fonction \mathbf{F}

③ Introduire la fonction `odeint` sachant qu'elle renvoie un tableau numpy, les paramètres d'entrée de la fonction `odeint` sont la fonction \mathbf{F} , la condition initiale et le tableau numpy des valeurs de la variable selon la syntaxe

Odeint(F , [f0] , T)

Conditions initiales

Le tableau numpy renvoyé contient les valeurs de la fonction \mathbf{f} pour les différentes valeurs de la variable contenues dans l'intervalle choisi.

La fonction `odeint` peut être utilisée pour résoudre un système d'équations en vectorisant.

■ Exemples

Exemple 1 : résolution de l'équation différentielle $\frac{dC}{dt} = -kC$ avec $C(t=0) = 0.01 \text{ molL}^{-1}$

`T=np.linspace(0, 500 , 1000)`

`def F(C,t):`

`return (-k*C)`

`sol = odeint (F , [0.01],T)`

Exemple 2 : résolution du système d'équations $\begin{cases} \frac{dC1}{dt} = -k * C1 \\ \frac{dC2}{dt} = k * C1 - k2 * C2 + 4 * t \end{cases}$

avec les conditions initiales $C1(t=0) = 0.01 \text{ molL}^{-1}$ et $C2(t=0) = 0$

`T=np.linspace(0, 500 , 1000)`

`def F(C,t):`

`C1, C2 = C[0] , C[1]`

`Return (-k*C1 , k*C1-k2*C2+ 4*t)`

`sol = odeint (F , [0.01,0],T)`

`C1=sol[:,0]` tableau contenant les valeurs de $C1$ pour les différentes valeurs de la variable t

`C2=sol[:,1]` tableau contenant les valeurs de $C2$ pour les différentes valeurs de la variable t