

Devoir Surveillé 9

Éléments de correction

Chimie

L'eau de Javel

généralités

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq.}) + \text{ClO}^-(\text{aq.})$) et de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq.}) + \text{Cl}^-(\text{aq.})$), composé résiduel du processus de fabrication, en présence d'un excès de soude. L'eau de Javel est donc oxydante et caustique ($11,5 < \text{pH} < 12,5$) : sa composition varie en fonction du pH d'utilisation et du temps écoulé depuis sa fabrication. Des espèces minoritaires chlorées, chlorite de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq.}) + \text{ClO}_2^-(\text{aq.})$) et chlorate de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq.}) + \text{ClO}_3^-(\text{aq.})$), issues du processus de décomposition de l'eau de Javel peuvent être aussi présentes.

Données :

— numéros atomiques :

Atome	Oxygène	Chlore
Numéro atomique	8	17

— masse molaires atomiques :

Atome	Sodium	Chlore
Masse molaire atomique (g.mol^{-1})	23,0	35,5

1. Donner les configurations électroniques des atomes d'oxygène O et de chlore Cl et des ions oxyde O^{2-} et chlorure Cl^- dans leur état fondamental.

O : $1s^2 2s^2 2p^4$

O^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6$

Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Cl^- : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

2. Donner une représentation de Lewis des ions hypochlorite ClO^- , chlorite ClO_2^- et chlorate ClO_3^- (Cl est l'atome central pour les trois ions), de l'acide hypochloreux HClO (O étant l'atome central) et de la molécule de dichlore Cl_2 .
3. Quels sont les nombres d'oxydation du chlore dans les composés cités ? Donner cette réponse en recopiant et complétant le tableau 1.

Espèce chimique	Cl^-	Cl_2	HClO	ClO^-	ClO_2^-	ClO_3^-
Nombre d'oxydation du chlore	-I	0	+I	+I	+III	+V

quelques propriétés chimiques des ions hypochlorite dans l'eau de Javel

Données :

- constante d'acidité à 298 K du couple HClO/ClO^- : $K_a = 10^{-7,5}$
- produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$
- on prendra $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

Document 1 - Stabilité des ions hypochlorite

La décomposition de l'eau de Javel avec formation de dioxygène O_2 est favorisée par l'ajout de sels métalliques qui catalysent cette réaction, par une diminution du pH, une augmentation de la force ionique et une augmentation de la température. Cette décomposition, produisant un gaz, conduit dans des récipients fermés à une augmentation de la pression au-dessus du liquide et est donc à éviter pour des raisons de sécurité. L'eau de Javel est donc vendue dans des contenants en plastique étanches à la lumière et non contaminés par des ions métalliques. En l'absence de catalyseurs, la décomposition de l'ion hypochlorite en ion chlorate $\text{ClO}_3^-(\text{aq.})$ est beaucoup plus rapide que l'oxydation de l'eau (d'un facteur 10, ce qui correspond approximativement à 95 % de la perte d'ions hypochlorite ClO^-). Les ions chlorate $\text{ClO}_3^-(\text{aq.})$ présents dans le milieu ne possèdent aucune propriété bactéricide.

Document 2 - Superposition de diagrammes potentiel - pH

La figure ci-dessous est la superposition des droites relatives au couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ et d'un diagramme simplifié de l'élément chlore, c'est-à-dire dans une situation chimique sans présence d'ions chlorate.

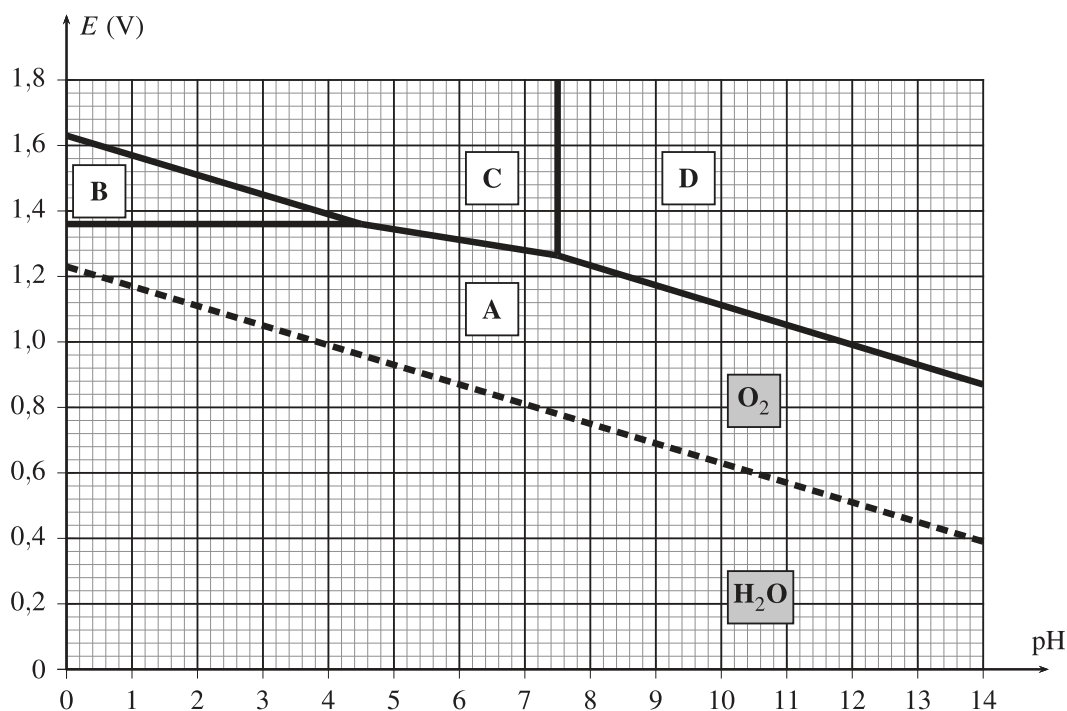


FIGURE – Superposition des diagrammes potentiel-pH du chlore simplifié et de l'eau. La concentration des espèces dissoutes est de 1 mol.L^{-1} .

Les seules espèces à envisager sont donc celles des couples du tableau ci-dessous pour lesquelles on indique la valeur du potentiel standard E° par rapport l'E.S.H. (Electrode Standard à Hydrogène).

Couples	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	Cl_2/Cl^-	HClO/Cl_2	HClO/Cl^-	ClO^-/Cl^-
$E^\circ(\text{V}/\text{E.S.H.})$	1,23	1,36	1,63	1,49	1,73

La figure ci-dessous superpose au diagramme simplifié du chlore précédent les segments de droites traduisant les lois de Nernst de deux couples où intervient l'ion chlorate conformément aux données du tableau suivant la figure.

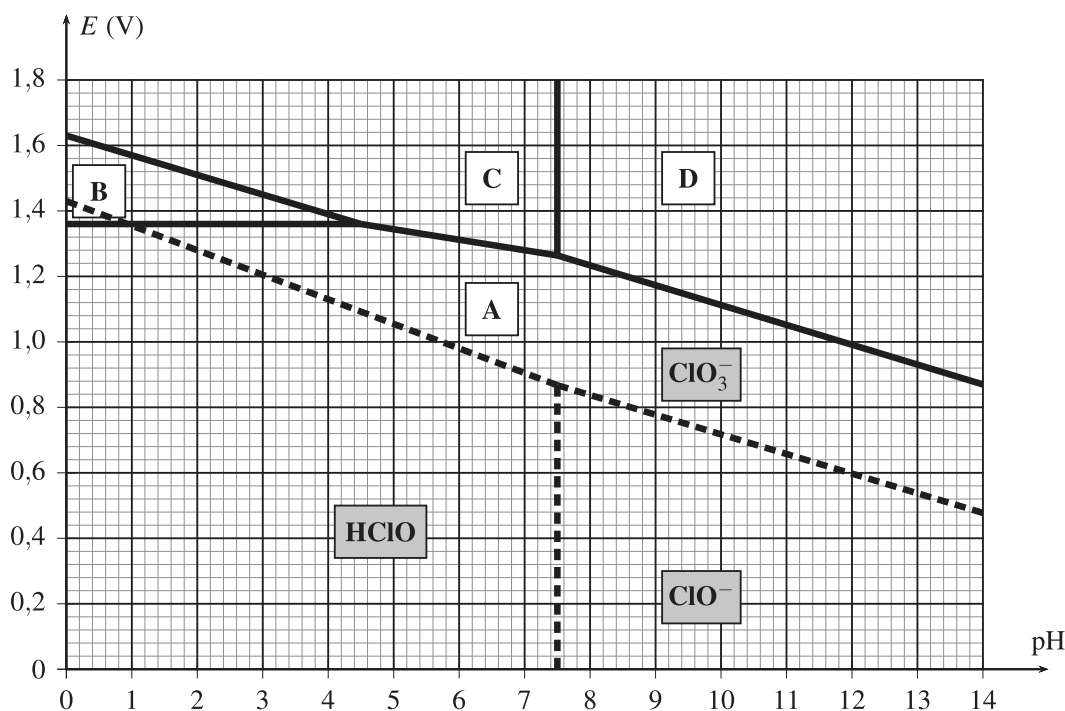


FIGURE – Superposition des diagrammes potentiel-pH du chlore simplifié et des deux couples faisant intervenir les ions chlorate. La concentration des espèces dissoutes est de 1 mol.L⁻¹.

Couples	ClO ₃ ⁻ /HClO	ClO ₃ ⁻ /ClO ⁻
E°(V/ESH)	1,43	1,32

Fabrication de l'eau de Javel

L'eau de Javel est commercialisée sous deux niveaux de dilution dans des bouteilles à 2,6 % de chlore actif (masse volumique $\rho_1 = 1,03 \text{ g.cm}^{-3}$) et dans des berlingots à 9,6 % de chlore actif (masse volumique $\rho_2 = 1,15 \text{ g.cm}^{-3}$). On définit le pourcentage de chlore actif par la masse de dichlore formé (suite à une acidification du mélange équimolaire d'ions hypochlorite et chlorure) pour 100 g de solution.

4. Indiquer, pour chacun des domaines (A, B, C, D) présents dans les diagrammes potentiel - pH du document 2, l'espèce chimique correspondante.

A : Cl⁻
 B : Cl₂
 C : HClO
 D : ClO⁻

5. Préciser alors le principe de fabrication de l'eau de Javel à partir du dichlore Cl₂. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu pour une mole de dichlore Cl₂ notée (2).

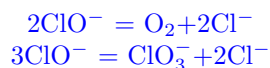


6. Calculer alors la concentration molaire volumique en ions hypochlorite dans les solutions à 2,6 % et 9,6 %.

7. Pourquoi est-il nécessaire de refroidir le mélange réactionnel ? On donne $\Delta_r H_2^\circ(298\text{ K}) = -103\text{ kJ.mol}^{-1}$.

$\Delta_r H_2^\circ(298\text{ K}) < 0$, donc la réaction est exothermique, la réaction a tendance à réchauffer le milieu réactionnel, il faut donc le refroidir.

8. Écrire l'équation des réactions, notées (3) et (4), responsables de la décomposition des ions hypochlorite. On utilisera les plus petits coefficients stoechiométriques entiers dans les réactions (3) et (4).



9. Calculer les constantes d'équilibre K_3° et K_4° des deux réactions de décomposition des ions hypochlorite ClO^- .

$$K_3 = \exp\left(\frac{4F}{RT}(E(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) - E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}))\right) = 10^{33}$$

$$K_4 = \exp\left(\frac{4F}{RT}(E(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) - E(\text{ClO}_3^-/\text{ClO}^-))\right) = 10^{27}$$

Fonte du verre

Verre R7T7

Le verre R7T7 est essentiellement constitué d'anions O^{2-} et de cations Si^{4+} au sein duquel on met en solution les constituants issus de déchets nucléaires. Ce sont quelques dizaines d'éléments, généralement des éléments métalliques oxydés tels que, par exemple, les ions cérium Ce^{4+} et Ce^{3+} , les ions fer Fe^{3+} et Fe^{2+} , etc. Ces éléments sont incorporés dans le verre fondu à une température d'environ $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

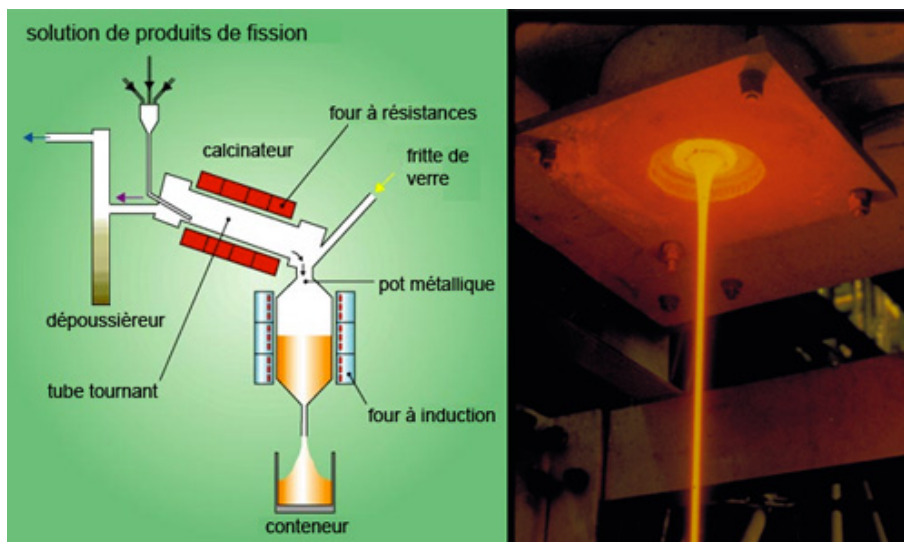


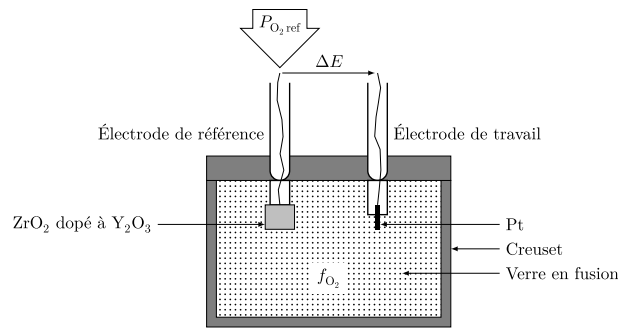
Figure Schéma du procédé de vitrification

Les produits de fission (PF), en solution dans de l'acide nitrique sont calcinés, ce qui permet de les extraire du solvant sous forme oxydée, puis incorporés à de la fritte de verre (les éléments composant le verre) dans le four de fusion. La solution vitreuse obtenue (le « bain de verre ») est directement coulé dans les fûts en acier.

Les espèces présentes appartiennent à des couples redox si bien que, pour chaque élément introduit dans la solution vitreuse, il s'établit un équilibre entre les formes oxydée et réduite qui dépend du potentiel électrique de la solution. En particulier, l'oxygène forme le couple O_2/O^{2-} . Si la solution devient trop oxydante, l'équilibre peut se déplacer en faveur du dioxygène. Il en résulte un moussage de la solution vitreuse dommageable pour le pilotage du procédé de vitrification et pour la qualité finale du verre obtenu (présence de bulles qui, une fois le milieu solidifié, rendraient le verre inhomogène). Ainsi, lors du processus de vitrification des déchets nucléaires, c'est-à-dire lors de la coulée du verre et de la mise en solution des éléments issus des déchets nucléaires, il est important de maîtriser l'équilibre rédox du mélange.

Mesure de l'activité du dioxygène dans un bain de verre

On appelle fugacité en oxygène la grandeur notée f_{O_2} , homogène à une pression, qui est la pression de l'oxygène physiquement dissout dans le bain de verre. Cette pression peut différer de la pression partielle en dioxygène P_{O_2ref} de l'atmosphère placé sur le bain de verre. Une augmentation de P_{O_2ref} , toute autre chose égale par ailleurs, entraîne une augmentation de f_{O_2} .



Figure

La figure ci-dessus présente un dispositif permettant de mesurer f_{O_2} dans du verre en fusion. L'électrode de référence mesure le potentiel du couple O_2/O^{2-} où :

- la forme oxydée O_2 provient de l'atmosphère, son activité est $a_{ref} = \frac{P_{O_2ref}}{P^o}$;
- la forme réduite provient du bain de verre et a la même activité que dans le bain de verre.

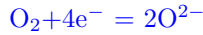
On utilise pour cela une membrane (ZrO_2 dopée à Y_2O_3) très perméable aux ions O^{2-} , ainsi le fil de platine de l'électrode voit le dioxygène de l'atmosphère et les ions O^{2-} du bain. L'électrode de travail mesure, quant à elle, le potentiel du bain de verre, à l'équilibre avec le couple O_2/O^{2-} où :

- la forme oxydée O_2 est dans le bain, son activité est $a = \frac{f_{O_2}}{P^o}$;
- la forme réduite est dans le bain.

Il en résulte une différence de potentiel qui s'exprime selon la formule de Nernst :

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{f_{O_2}}{P_{O_2ref}}$$

10. Ecrire la demi-équation redox du couple O_2/O^{2-}



11. En écrivant le potentiel de Nernst de chaque électrode du dispositif de mesure présenté figure ci-dessus, retrouver l'expression de la tension mesurée entre les électrodes.

$$E_{ref} = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2ref}}{P^\circ a(O^{2-})^2} \right)$$

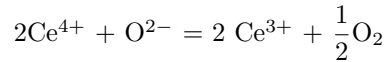
et

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{f_{O_2}}{P^\circ a(O^{2-})^2} \right)$$

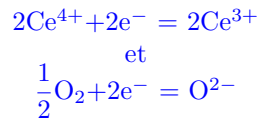
d'où

$$\Delta E = E - E_{ref} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{f_{O_2}}{P_{O_2ref}}$$

On montre que le taux d'incorporation de déchets riches en cérium croît avec le caractère réducteur de la fonte verrière. Néanmoins, il peut en résulter un moussage de la fonte consécutif à la réaction de réduction du cérium IV en cérium III :



12. Soit $f_{O_2}^*$ la valeur de la pression de dioxygène dans la fonte verrière pour laquelle on y trouve, à l'équilibre, une même quantité de cérium IV que de cérium III. Exprimer $\log f_{O_2}^*$ en fonctions des potentiels standard des couples Ce^{4+}/Ce^{3+} et O_2/O^{2-} et de l'activité $a_{O^{2-}}$ des ions O^{2-} .



donc

$$E(Ce) = E(O) \Rightarrow E'^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a(Ce^{4+})^2}{a(Ce^{3+})^2} \right) = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a(O_2)^{1/2}}{a(O^{2-})} \right)$$

$$\text{or } a(Ce^{4+}) = a(Ce^{3+})$$

$$a(O_2) = a(O^{2-})^2 \exp \left(\frac{4F}{RT} (E'^\circ - E^\circ) \right)$$

$$f_{O_2}^* = P^\circ a(O^{2-})^2 \exp \left(\frac{4F}{RT} (E'^\circ - E^\circ) \right)$$

13. Exprimer, à l'équilibre, $\log \frac{a(Ce^{3+})}{a(Ce^{4+})}$ en fonction de $\log \frac{f_{O_2}^*}{f_{O_2}}$. Que peut-on dire si $f_{O_2} > f_{O_2}^*$?

On reprend

$$E'^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a(Ce^{4+})^2}{a(Ce^{3+})^2} \right) = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{(f_{O_2}/P^o)^{1/2}}{a(O^{2-})} \right)$$

Or on a

$$E'^o = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{(f_{O_2}^*/P^o)^{1/2}}{a(O^{2-})} \right)$$

d'où

$$\ln \left(\frac{a(Ce^{4+})^2}{a(Ce^{3+})^2} \right) = \ln \left(\frac{f_{O_2}^{1/2}}{(f_{O_2}^*)^{1/2}} \right)$$

$$\log \left(\frac{a(Ce^{3+})}{a(Ce^{4+})} \right) = 4 \log \left(\frac{f_{O_2}^*}{f_{O_2}} \right)$$

si $f_{O_2} > f_{O_2}^*$ on passe dans le domaine prédominance de la forme oxydée Ce^{4+} .

On peut contrôler le rapport redox du cérium en agissant sur :

- le réglage des gaz de l'atmosphère au-dessus du bain de verre ;
 - la modification de la basicité du verre, c'est-à-dire de l'activité des ions O^{2-} ;
 - l'ajout de matière oxydante ou réductrice.
14. Préciser, pour chaque méthode, le sens du réglage qui convient pour contrôler le rapport redox en faveur de la forme réduite.

La forme réduite est Ce^{3+} , pour la favoriser on veut déplacer l'équilibre dans le sens direct.

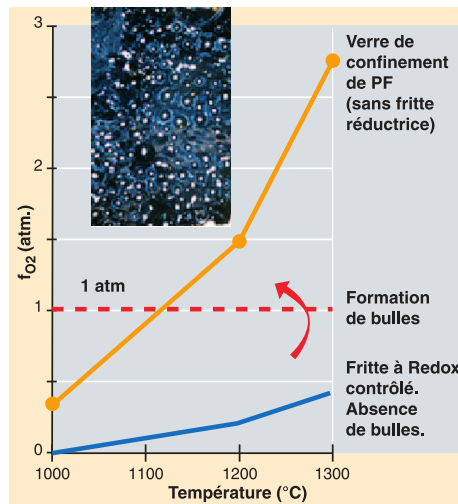
Donc on doit réduire la quantité de produit O_2 .

Donc on doit augmenter l'activité du réactif $a(O^{2-})$ (milieu plus basique)

Donc on doit ajouter un réducteur pour consommer le produit O_2 .

15. La solution retenue consiste à incorporer l'élément fer sous forme réduite Fe^{2+} , qui consomme alors le dioxygène relâché par la réduction du Ce^{4+} en devenant Fe^{3+} . Commenter la figure.

La figure proposée montre que, comme annoncé, l'ajout de matière réductrice maintient en permanence la fugacité du dioxygène dissous sous la barre critique de 1 bar (qui conduirait à la formation de bulles donc à la dégradation de la qualité du verre) même à forte température.



Figure

Physique

Microscopie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscope) est une technique d'imagerie d'une surface. Son principe repose sur l'effet tunnel entre une pointe (la sonde) et le matériau à imager.

Effet Tunnel

On considère une particule d'énergie E et de masse m en incidence sur la marche de potentiel représentée ci-dessous. La particule ressent un potentiel nul dans la zone I et un potentiel V_0 dans la zone II. On décrit la particule par la fonction d'onde $\Psi(x, t)$. Puisque le Hamiltonien du système ne dépend pas du temps, la particule est décrite sous forme d'états stationnaires où les dépendances spatiale et temporelle sont découplées. On aura alors $\Psi(x, t) = \phi(x)\Phi(t)$.

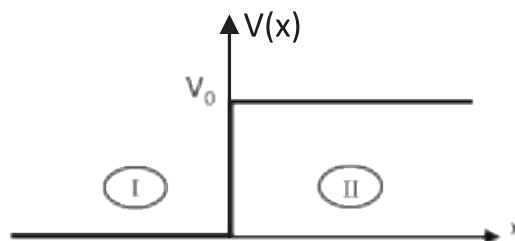


Figure . Profil d'une marche de potentiel de hauteur V_0 .

16. Rappeler la forme de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un état stationnaire.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} + V(x)\phi(x) = E\phi(x)$$

17. En déduire les expressions respectives des normes des vecteurs d'ondes k_I et k_{II} dans chacune des zones I et II. Vérifier l'homogénéité des expressions obtenues.

$$k_I = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$k_{II} = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$$

18. En déduire qualitativement le comportement de la fonction d'onde décrivant la particule si $E > V_0$ et si $E < V_0$. Interpréter physiquement le résultat.

si $E > V_0$, k_I et k_{II} sont réels, il y aura réflexion d'une partie de l'onde et transmission de l'autre partie.

si $E < V_0$, il y a réflexion de l'onde k_I est réels, plus une probabilité non nulle dans la marche (k_{II} est complexe)

Considérons à présent une barrière de potentiel comme celle représentée ci-dessous.

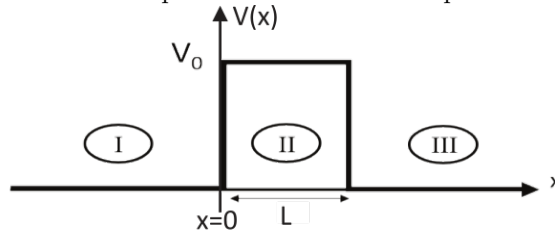


Figure Profil d'une barrière de potentiel de hauteur V_0 et de largeur L .

19. Donner l'expression de la norme du vecteur d'onde q dans la barrière.

$$q = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

20. En utilisant l'équation de Schrödinger, on peut déterminer la forme des fonctions d'ondes dans chacune des zones I, II et III. Notamment, dans la zone III, la fonction d'onde est du type : $\phi_{III}(x) = Te^{ikx}$ où k est la norme du vecteur d'onde. Justifier la forme de $\phi_{III}(x)$.

dans la zone III, l'équation de Schrödinger devient $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + E\phi = 0$

donc $k_{III} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ et $\phi_{III} = Ae^{ik_{III}x} + Be^{-ik_{III}x}$

or il n'y a pas d'onde qui proviennent de $+\infty$ donc $B = 0$

d'où $\phi_{III} = Ae^{ik_{III}x}$

En appliquant les conditions aux limites du problème, on peut déterminer l'expression de T , et dans le cas où $qL \gg 1$:

$$|T|^2 \approx \frac{16k^2 q^2}{(k^2 + q^2)^2} e^{-2qL}$$

21. Commenter l'hypothèse $qL \gg 1$. Pourquoi cette situation est-elle celle qui nous intéresse ?

$\frac{1}{q}$ correspond à la longueur caractéristique d'atténuation de l'onde dans la barrière. Si $qL \gg 1$, cela signifie que l'on s'intéresse à une barrière épaisse pour la particule considérée. C'est le cas ici, la distance pointe échantillon est de l'ordre de plusieurs atomes, donc grande devant la taille d'un électron.

22. Quelle est la signification physique de $|T|^2$?

$|T|^2$ correspond à la probabilité de franchissement de la barrière par la particule.

Le STM

Un STM utilise l'effet tunnel pour accéder à la topographie de la surface d'un échantillon, ie pour avoir accès à l'altitude x de la pointe par rapport à l'échantillon.

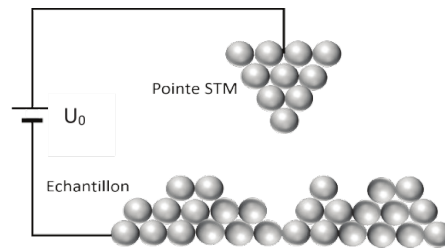
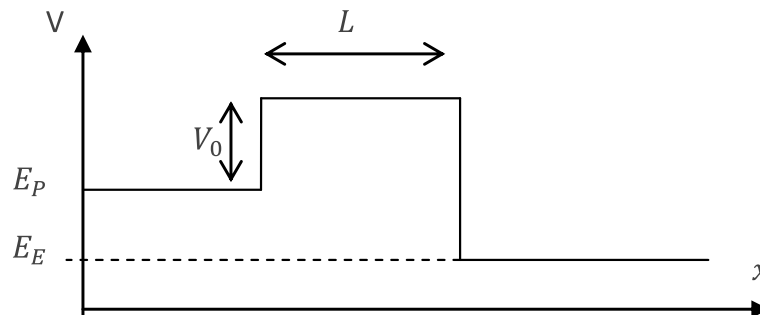


Figure Microscope à effet tunnel. La pointe STM balaie la surface de l'échantillon pour en connaître la topographie.

La pointe conductrice est caractérisée par l'énergie E_P des électrons qui circulent dans la pointe. L'échantillon est quant à lui caractérisé par l'énergie E_E . L'espace entre la pointe et l'échantillon peut être vu comme une barrière de potentiel carré de hauteur V_0 et de largeur L .

23. Représenter le profil énergétique ressenti par un électron qui voyagerait de la pointe vers l'échantillon.



En mécanique quantique, on définit le courant de probabilité $J(x)$ de manière analogue au courant de particules en mécanique classique. On peut alors montrer que :

$$J(x) = \frac{\hbar k}{m} |T|^2$$

où \hbar est la constante de Planck réduite

24. Expliquer alors que la mesure du courant tunnel permet d'accéder à la topographie de la surface de l'échantillon.

Si on mesure $j(x)$ alors on a accès à la valeur de e^{-2qL} donc à la valeur de L donc l'altitude x de la pointe. Généralement, on déplace la pointe à J constant donc L constant et on regarde le déplacement de la pointe, ce déplacement correspondra à la structure de la surface de l'échantillon.

Particule quantique dans un puits quantique rectangulaire infini

On modélise, en première approximation, une diode laser par un puits quantique rectangulaire infini de largeur L .

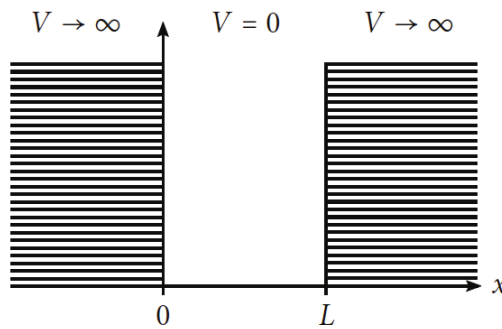


Figure - Modélisation du puits quantique de la diode laser

Une particule quantique de masse m et d'énergie E , décrite par la fonction d'onde spatiale $\phi(x)$ et soumise à l'énergie potentielle $V(x)$, satisfait l'équation de Schrödinger des états stationnaires :

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \phi = 0$$

La modélisation avec un puits quantique de hauteur infinie nous conduit à décrire l'énergie potentielle de la particule par :

$$\begin{aligned} V &\rightarrow +\infty && \text{si } x < 0 \text{ ou } x > L \\ V &= 0 && \text{si } 0 < x < L \end{aligned}$$

25. Écrire l'équation de Schrödinger des états stationnaires dans la zone où le potentiel est nul. En déduire la forme générale de la fonction d'onde spatiale.

Pour $0 \leq x \leq L$:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \phi = 0$$

De solution :

$$\phi = A \exp\left(i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) + B \exp\left(-i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right)$$

26. Justifier que $\phi(x=0) = \phi(x=L) = 0$ et que $\int_0^L |\phi(x)|^2 dx = 1$

Dans les zones $x < 0$ et $x > L$ le potentiel est infini donc il est impossible que la particule soit dans ces deux zones, ce qui se traduit par $\phi(x) = 0$ pour $x < 0$ et $x > L$. La continuité spatiale de la fonction d'onde donne alors les conditions aux limites : $\phi(x=0) = \phi(x=L) = 0$.

De plus, la condition de normalisation (la probabilité de trouver la particule dans tout l'espace vaut 1) donne : $\int_{-\infty}^{+\infty} |\phi(x)|^2 dx = 1$ soit ici : $0 + \int_0^L |\phi(x)|^2 dx + 0 = 1$

27. En déduire, pour $0 < x < L$, que la fonction d'onde spatiale s'écrit :

$$\phi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right)$$

Les conditions aux limites donnent :

$$\phi(x=0) = A + B = 0$$

donc

$$\phi(x) = 2iA \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right)$$

La condition de normalisation

$$\int_0^L |\phi(x)|^2 dx = 4|A|^2 \frac{L}{2} = 1$$

car l'intégrale du sinus carré entre deux nœuds quelconques (nombre entier de période) donne $\frac{1}{2}$ si on prend A réel positif

$$\phi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right)$$

28. Montrer que la fonction d'onde spatiale est quantifiée. Quel lien peut être fait avec la corde vibrante ?

On utilise la seconde condition aux limites

$$\phi(x=L) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} L\right) = 0$$

donc

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} L = n\pi$$

avec n entier strictement positif
soit

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$$

29. Établir la quantification de l'énergie de la particule selon l'expression :

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

avec n entier strictement positif.

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} L = n\pi$$

avec n entier strictement positif
soit

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

30. En utilisant la figure (a), document ci-dessous, déterminer la largeur du puits quantique caractéristique de la diode étudiée puis l'énergie du niveau le plus bas, en supposant que la particule quantique placée dans le puits de potentiel est un électron. Comparer aux valeurs indiquées sur la figure (b). Pourquoi le modèle est ici mis en défaut ?

D'après la figure (a), la largeur du puits est : $L = 1,9 \text{ nm}$ (échelle : 5 cm pour 5 nm)

D'où l'énergie du niveau le plus bas pour un électron :

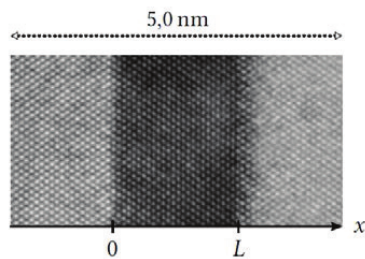
$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = 114 \text{ meV}$$

Ce qui est environ le double de ce qui proposé sur la figure (b). Le modèle utilisé ici est donc mis en défaut. Cela vient du fait que le potentiel vu par l'électron n'est pas nul dans le puits à cause des interactions avec les autres porteurs de charge (électrons et trous). Le puit n'est pas infini, donc la largeur de la fonction d'onde est plus grande donc l'énergie de confinement plus petite, comme observée.

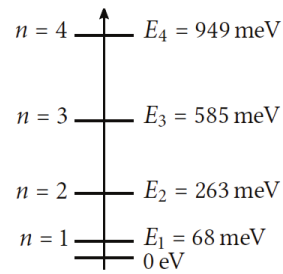
Document - La diode laser

Une diode laser est un dispositif optoélectronique qui produit un faisceau de lumière cohérent créé par les phénomènes d'émission stimulée et de recombinaison radiative des porteurs de charge dans la zone active : la lumière confinée au sein de cette zone est amplifiée.

Une diode laser est constituée typiquement de trois couches, qui forment un guide d'onde. Les deux couches externes, appelées couches barrières, assurent un confinement électronique et optique de la couche active où l'effet laser se produit. Une image de ces 3 couches est donnée sur la **figure (a)**. Les porteurs de charges de cette zone active possèdent alors une énergie qui ne peut être que quantifiée comme le montre la **figure (b)** :



(a) Image réelle
à l'échelle atomique des couches



(b) Quantification de l'énergie des
porteurs de charge de la couche active
(premiers niveaux)

Figure - Données techniques d'une diode laser

Source : Techniques de l'ingénieur

Énergie cinétique des particules α émises et émission thermique d'un échantillon radioactif

Quelques données sur la radioactivité alpha

La radioactivité alpha est le processus de désintégration d'un nucléide radioactif A_ZX selon le bilan suivant

$${}^A_ZX = {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^4_2He$$

où le noyau 4_2He est appelé particule alpha, tandis que le noyau A_ZX est appelé père et le noyau ${}^{A-4}_{Z-2}Y$ fils. En pratique, la radioactivité alpha concerne les noyaux lourds, $Z \approx 82$ à 96 et $A \approx 210$ à 250

La constante radioactive λ du radionucléide est son taux de désintégration par seconde. En notant $N(t)$ le nombre de radionucléides dans un échantillon donné,

$$\lambda = \frac{-1}{N(t)} \frac{dN}{dt}$$

La durée de demi-vie est le temps $T = \frac{\ln 2}{\lambda}$ pendant lequel la moitié des radionucléides d'un

échantillon donné se désintègrent.

L'activité d'un radionucléide, exprimée en becquerels (Bq), est le nombre de désintégrations par seconde observées dans un échantillon donné.

La figure ci-dessous met en relation les durées de demi-vie et l'énergie des particules alpha E_α de quelques isotopes de l'uranium ($Z = 92$) et du polonium ($Z = 84$). La loi vérifiée empiriquement (courbe passant au milieu des points expérimentaux) est

$$\log_{10} T = \frac{C_1}{\sqrt{E_\alpha}} + C_2$$

où, pour un élément chimique donné, C_1 et C_2 sont deux constantes.

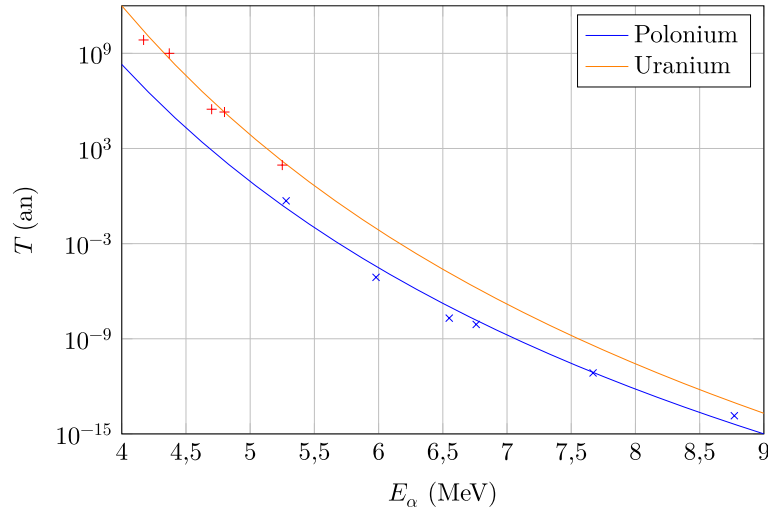


Figure Demi-vie fonction de E_α

Modèle de Gamow (1928)

On suppose que la particule alpha préexiste à l'intérieur du noyau A_ZX et est piégée dans un puits de potentiel qui modélise l'interaction forte entre nucléons, dont la portée n'excède pas une dizaine de femtomètres, soit le rayon du noyau, noté R . À l'extérieur du noyau, soit à une distance $r > R$ comptée depuis son centre, c'est l'interaction coulombienne, répulsive, entre la particule alpha 4_2He (de charge $+2e$, où e est la charge élémentaire) et le noyau fils ${}^{A-4}_{Z-2}Y$ (de charge $+(Z-2)e$) qui prédomine.

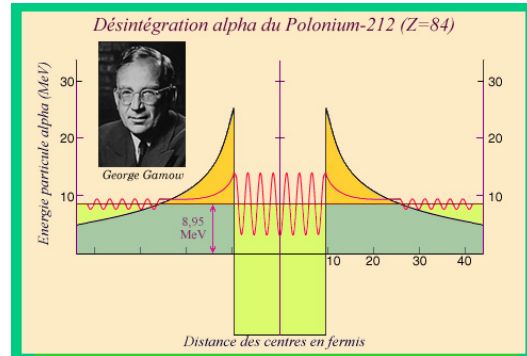
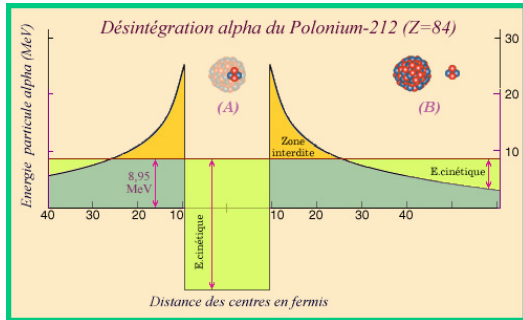
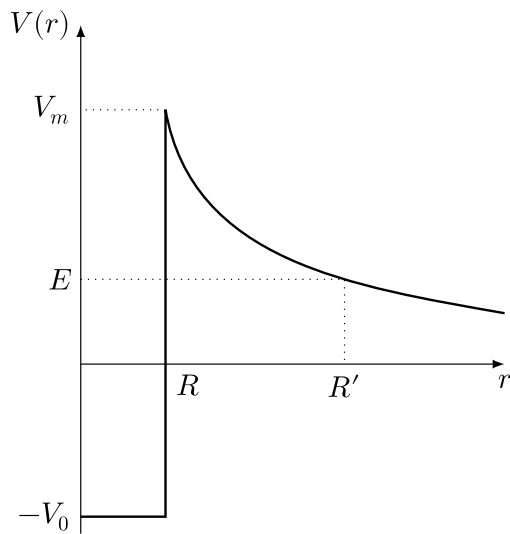


Figure D'après <http://www.laradioactivite.com/>

Classiquement, la barrière de potentiel assure la stabilité du noyau. Gamow interprète la radioactivité alpha par effet tunnel. L'onde de matière associée à la particule alpha n'est pas strictement localisée si bien qu'il existe une probabilité de l'observer en dehors du noyau. La particule alpha, à l'intérieur du noyau, possède une énergie cinétique : elle vient heurter la barrière à une fréquence f , il y a une probabilité P qu'elle traverse la barrière de potentiel. On montre alors que la constante radioactive s'écrit $\lambda = Pf$.

Calcul de l'effet tunnel

L'énergie potentielle coulombienne, appelée abusivement « potentiel » selon les habitudes de la physique quantique, est notée $V(r)$.



$$V_0 \sim 10 \text{ MeV}$$

$$V_m = V(R) \text{ avec } R \sim 7,5 - 8,5 \text{ fm}$$

$$R' \text{ tel que } V(R') = E$$

Figure

Le calcul de la probabilité de transmission par effet tunnel pour le profil illustré figure ci-dessus a été proposé en 1926 par Brillouin, Kramers et Wentzel (approximation dite BKW) et s'exprime ainsi :

$$P = \exp(-\gamma) \text{ avec } \gamma = \frac{2}{\hbar} \int_R^{R'} \sqrt{2m(V(r) - E_\alpha)} dr$$

En introduisant la constante $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$ appelée constante de structure fine, on obtient :

$$\gamma \approx 2(Z-2)\alpha\sqrt{2mc^2} \left(\frac{\pi}{\sqrt{E_\alpha}} - \frac{4}{\sqrt{V_m}} \right)$$

La fréquence de collision de la particule alpha avec la barrière s'obtient par une approche classique :

$$f = \frac{c}{2R} \sqrt{\frac{2(E_\alpha + V_0)}{mc^2}}$$

31. Écrire l'énergie potentielle d'interaction coulombienne, notée $V(r)$, entre la particule alpha et le noyau fils, en fonction de Z , e et de la distance r qui les sépare. On introduira la constante de structure fine.

La particule α a une charge $2e$ et le reste du noyau une charge $(Z-2)e$ donc

$$V(r) = \frac{2(Z-2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \alpha \frac{2(Z-2)\hbar c}{r}$$

32. Justifier la formule $T = \frac{\ln 2}{\lambda}$.

La décroissance du nombre de radionuclides est exponentielle puisque $\lambda = -\frac{1}{N} \frac{dN}{dt}$ s'intègre en $N(t) = N(0)e^{-\lambda t}$ donc l'instant $t = T$ tel que $N(t) = \frac{1}{2}N(0)$ vérifie $e^{-\lambda T} = \frac{1}{2}$ donc $T = \frac{\ln 2}{\lambda}$

33. Exprimer l'énergie cinétique de la particule alpha, en fonction de son énergie mécanique E_α , quand elle est à l'intérieur du puits. Justifier la formule

$$f = \frac{c}{2R} \sqrt{\frac{2(E_\alpha + V_0)}{mc^2}}$$

Puisque $E_\alpha = -V_0 + E_c$ on en déduit $E_c = E_\alpha + V_0$ qui permet d'estimer la vitesse $v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}} = \sqrt{\frac{2(E_\alpha + V_0)}{m}}$ puis la durée d'un aller-et-retour $T = \frac{1}{f}$ qui se déduit d'une vitesse v et de la distance $2R$ parcourue pendant l'aller-et-retour, $v = \frac{2R}{T}$ donc $f = \frac{v}{2R} = \frac{1}{2R} \sqrt{\frac{2(E_\alpha + V_0)}{m}}$

qui s'écrit bien $f = \frac{c}{2R} \sqrt{\frac{2(E_\alpha + V_0)}{mc^2}}$

34. Avec $\lambda = Pf$, et moyennant des approximations qu'on explicitera, justifier la formule empirique pour un élément chimique

$$\log_{10} T = \frac{C_1}{\sqrt{E_\alpha}} + C_2$$

$$\lambda = Pf = fe^{-\gamma} \text{ donc } \log_{10} T = cte - \log_{10} f + cte \times \gamma$$

$$\text{donc } \log_{10} T = cte - cte \times \log_{10} \left(1 + \frac{E_\alpha}{V_0}\right) + cte \times \frac{1}{\sqrt{E_\alpha}}$$

on néglige la variation du terme logarithmique comparé au terme en $\frac{1}{\sqrt{E_\alpha}}$
d'où la forme

$$\log_{10} T = \frac{C_1}{\sqrt{E_\alpha}} + C_2$$

35. On considère un échantillon radioactif alpha d'activité massique $A_m = 3 \times 10^{10} \text{ Bq.g}^{-1}$. Définir la grandeur intensive « émission thermique massique de l'échantillon », notée w (W.kg^{-1}). Estimer un ordre de grandeur de w .

On assimile l'émission thermique à l'énergie cinétique des particules sortant du noyau (par unité de masse de celui-ci), donc $w = A_m(E_\alpha + V_0)$; cette énergie cinétique peut être estimée à environ 15 MeV (avec $V_0 \approx 10\text{MeV}$ et $E \approx 5 \text{ MeV}$) donc $w \approx 75 \text{ W.kg}^{-1}$

36. Que représente la grandeur ρw où ρ est la masse volumique de l'échantillon ?

On obtient l'émission thermique volumique $u \approx 750 \text{ kW.m}^{-3}$