

AGRÉGATION DE SCIENCES PHYSIQUES (Concours externe)

Option A : physique	
– Composition de physique.....	3
– Composition de chimie.....	29
– Problème de physique.....	51
Option B : chimie	
– Problème de chimie	69
Option C : physique appliquée	
– Composition de physique.....	107
– Composition d'électronique et d'électrotechnique	117
– Problème de physique appliquée	133

AGRÉGATION DE SCIENCES PHYSIQUES (Concours interne)

Option : physique et chimie	
– Composition sur la physique et le traitement automatisé de l'information.....	151
– Composition avec exercices d'application	171

CAPES DE SCIENCES PHYSIQUES (Concours interne)

Section : physique et chimie	
– Épreuve de physique et chimie.....	183

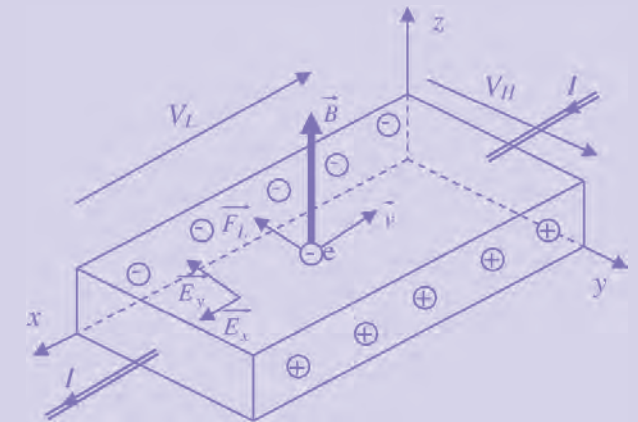
L'UNION DES PROFESSEURS DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE

Les responsables nationaux	I à III
Le Bup	IV à V
Adhésion pour 2010 et abonnement (les tarifs)	VI à VIII
Les présidents académiques	IX
Les sites de l'association	X

Le sommaire du n° 921 se trouve en deuxième et troisième de couverture.

LE Bup

Physique Chimie



Agrégations et Capes 2009

Les corrigés

Le Bup - Sommaire du n° 921

(Février 2010)

Pour une intégration de la physique moderne dans les programmes de sciences physiques des classes préparatoires (Rémy DUPERRAY).....	139
Méthode de Gran : applications aux titrages acido-basiques (Ludovic LOPES).....	153
Enseignement, culture scientifique et technologique : quelques exemples pratiques (Mellie PIERLOT-SIMON, Arnaud DELEUZE, Benjamin LACHAUD et Nicolas HERVÉ)	167
Enseignement expérimental	
– Dosage d'un vinaigre : comment obtenir les courbes théoriques $\text{pH} = f(V_b)$? (Laurent HEINRICH et Alban HEINRICH).....	179
– Le DINAMOBILE, une opportunité pour l'enseignement de la mécanique ? (Éric BERTRAND).....	193
Libre opinion	
– Propositions pour la masterisation (David ROUSSEAU et Sébastien SOURISSEAU).....	225
– Récit d'un rescapé du séisme en Haïti (Olivier OREGGIA)	231
Internet	
– Des souris et des profs... (Thibaut PLISSON).....	237
VIE DE L'ASSOCIATION	
Activités de l'UdPPC	
– Sur votre agenda... ..	240
– L'UdPPC au fil des jours.....	241
– La réforme du lycée :	
- les dernières nouvelles	242
- quelques informations suite à l'audience au ministère	245
INFORMATIONS - LIVRES ET LOGICIELS	
Paru au B.O. (Jean WINTHER).....	249
Informations	
– Exposition Sigaud de Lafond physicien berruyer (1730-1810) (Sébastien BOURDREUX, Jacques CATTELIN et Christelle LANGRAND).....	250
– École d'été e2phy.....	252
– L'Actualité Chimique	253
– La Société chimique de France communique	255

Suite du sommaire en troisième de couverture.

Parus ou à paraître.....	256
Les bons de commande	261

L'UNION DES PROFESSEURS DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE

Les responsables nationaux.....	I à III
Le Bup.....	IV à V
Adhésion pour 2010 et abonnement (les tarifs).....	VI à VIII
Les présidents académiques.....	IX
Les sites de l'association	X
Publicités	XI à XII

Le sommaire des pages spéciales du n° 921 se trouve sur la quatrième de couverture.

Union des professeurs de physique et de chimie

Siège social

Union des professeurs de physique et de chimie
42, rue Saint-Jacques - CS 60504 - 75237 PARIS CEDEX 05
Aucune permanence n'est assurée à cette adresse

MEMBRES D'HONNEUR

M. Alain ASPECT

Membre de l'Académie des sciences
Membre de l'Académie des technologies
Institut d'optique d'Orsay.

M. Michel BOYER

Professeur émérite à l'Université Paris VI
Ancien président des Olympiades nationales
de la chimie.

M. Georges CHARPAK

Membre de l'Académie des sciences
Prix Nobel.

M. Claude COHEN-TANNOUJJI

Membre de l'Académie des sciences
Professeur au Collège de France
Prix Nobel.

M. Jean-Marie LEHN

Membre de l'Académie des sciences
Professeur au Collège de France
Prix Nobel.

M. Pierre LÉNA

Membre de l'Académie des sciences
Professeur émérite - Université Denis-Diderot.

M. Yves QUÉRÉ

Membre de l'Académie des sciences.

PRÉSIDENTS D'HONNEUR

François BLAIN, André DURUPHTY, Jean-Pierre FOULON, Jacques GATECEL,
Jean-Charles JACQUEMIN, Josette MAUREL, Madeleine SONNEVILLE, Jacqueline TINNÈS,
Alain TOUREN.

POUR COMMUNIQUER AVEC L'ASSOCIATION

Site de l'UdPPC : <http://www.udppc.asso.fr/>

Forum de l'UdPPC : <http://www.udppc.asso.fr/forum/>

1. Service des adhésions à l'UdPPC et des abonnements au Bup

secretariat.national@udppc.asso.fr
Serveur des adhésions et abonnements : <http://www.udp-bup.org>
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61

2. Secrétariat général de l'association

secretariat.national@udppc.asso.fr

3. Secrétariat de la rédaction du bulletin (relations avec les auteurs et les annonceurs)

lebup.secretaire@udppc.asso.fr
Pour les questions relatives au service du bulletin, s'adresser au secrétariat national (voir ci-dessus).

Le conseil

Membres de droit

Les présidents d'honneur (voir page I), les présidents des sections académiques (voir pages VIII à XIV) et les membres du bureau national (voir pages II et III) font, de droit, partie du Conseil de l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC).

Membres élus (renouvelable par tiers chaque année)

2007 : Martine BIAU, Paul COUSANDIER, Aline CRUSSARD, Stéphanie ÉVRARD, Dany LAUNER, Julien LE BERRE, Vincent MAS et Jacques VINCE.

2008 : Claire CHALNOT, Philippe FARGEIX, André GILLES, Sandra GRUNEISEN-VINCENT, Denis KERIGNARD, Jean-Marie LAUGIER, Vincent PARBELLE et Serge TRICOIRE (2009*).

2009 : Perrine BACHELAY, Dominique DUCOURANT, François DURUPHTY, Anne-Sophie HERRIER**, Brigitte HEUZÉ, Christophe LAULANET, Murielle SABATIER et Monique SCHWOB.

* Élu(e)s sur postes devenus vacants en cours de mandat.

** Élu(e)s devenu(e)s membre(s) de droit.

Le bureau national

Présidente

Micheline IZBICKI - 50, chemin de Buglise - 76290 MONTVILLIERS
Tél. : 02 35 30 50 27 - presidence@udppc.asso.fr
Questions générales.

Vice-présidents

Bernard CIRoux - 2 bis, rue Paul Claudel - 71530 CHAMPFORGEUIL -
Tél. : 03 85 41 43 30 - bernard.ciroux@ac-dijon.fr
Voies technologiques - Laboratoires.

Jan DUDA - 341, rue des Fontaines - 60390 AUNEUIL -
Tél. : 06 79 29 03 71 - jan.duda@ac-amiens.fr
Lycée.

Stéphane OLIVIER - 26, rue des Cordelières - 75013 PARIS -
Tél. : 01 45 35 75 53 - st.olivier@club-internet.fr
Physique - Enseignement supérieur - Action Sciences.

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie

Rédacteur en chef

Gérard DUPUIS - 53, rue Alphonse Mercier - 59000 LILLE -
Tél. : 03 61 35 04 49 - lebup.redaction@udppc.asso.fr

Trésorier

Jean-Charles JACQUEMIN - 2, boulevard Magenta - 75010 PARIS -
Tél. : 06 60 68 47 17 - tresorerie@udppc.asso.fr
Fonctionnement interne.

Secrétaire générale

Rosine FANGUET - 13, allée de la Butte - 13500 MARTIGUES -
Tél. : 04 42 42 11 74 - secretariat.national@udppc.asso.fr

Membres

Jean-Marie BIAU - 3, allée Val Prévert - 69400 LIMAS -
Tél. : 04 74 65 37 50 - jean-marie.biau@ac-lyon.fr
Physique appliquée - Modération du forum.

Jérôme GOIDIN - 30, rue des Poissonniers - 75018 PARIS -
Tél. : 06 67 10 62 66 - jerome.goidin@free.fr
Collège.

Anne-Sophie HERRIER - 12, rue des Furtado-Heine - 75014 PARIS -
Tél. : 06 63 08 93 96 - annesophie.herrier@9online.fr
Relations extérieures chimie.

Isabelle MULLER - Les Landots - 33550 TABANAC -
Tél. : 05 56 67 81 19 - isabellemuller33@yahoo.fr
Relations internationales.

Christiane SELLIER - 4, rue du Petit Saint-Fiacre - 45210 FERRIÈRES-EN-GATINAIS -
Tél. : 02 38 96 53 93 - sellierchristiane@yahoo.fr
Lycée - Lycée technique.

Raphaël SPIRA - 21, rue Louis Gaillet - 94250 GENTILLY -
Tél. : 01 45 47 84 76 - raphael.spira@gmail.com
Site Internet - Olympiades de physique - Relations congrès e2phy.

Alain SPRAUER - 79, rue Baldung-Grien - 67720 WEYERSHEIM -
Tél. : 03 88 51 76 83 - sprual@club-internet.fr
Formation des professeurs - Culture scientifique et technique.

Chargé(e)s de mission auprès du bureau

Julien CALAFELL - 2 bis, rue Clémence Isaure - 31000 TOULOUSE -
Tél. : 06 03 10 87 50 - jcalafell@voila.fr
Olympiades de la chimie.

Paul COUSANDIER - 7B, rue Principale - 67490 LUPSTEIN -
Tél. : 06 28 20 91 33 - paul.cousandier@free.fr
Site Internet - Espace labo.

Marie-Françoise KARATCHENTZEFF - 30 bis, rue Elisée-Reclus - 91120 PALAISEAU -
Tél. : 01 60 10 13 92 - mfkarat@free.fr
Olympiades de Physique France.

Olivier KEMPF - 10 bis, avenue de Paris - 02400 CHÂTEAU-THIERRY -
Tél. : 03 23 69 28 30 - kempf.olivier@orange.fr
Serveur informatique et gestion des rubriques du site - Informatique pour la PAO du Bup - BupDoc.

Thierry MARTIN - 3, lotissement Le Foulon - 31360 SAINT-MARTORY
Tél. : 05 61 90 01 00 - martin@ac-toulouse.fr
Serveur informatique - Forum.

« Le Bup physique-chimie »

Secrétariat de la rédaction du bulletin

lebup.secretaire@udppc.asso.fr

Rédacteur en chef

Gérard DUPUIS - 53, rue Alphonse Mercier - 59000 LILLE -

Tél. : 03 61 35 04 49 - lebup.redaction@udppc.asso.fr

Comité de rédaction

Rédacteur en chef : Gérard DUPUIS.

Comité de rédaction : Guy BOUYRIE, Luc DETTWILLER, Dany LAUNER, Bruno VELAY et Jean WINTHER.

Directrice de la publication

Micheline IZBICKI - 50, chemin de Buglise - 76290 MONTVILLIERS

Tél. : 02 35 30 50 27 - presidency@udppc.asso.fr

Publicité

Michel FANGUET - 13, allée de la Butte - 13500 MARTIGUES -

Tél. : 04 42 42 11 74 - lebup.publicite@udppc.asso.fr

Publication des articles

Tout article ou communication doit être adressé en **triple exemplaires** à :

Union des professeurs de physique et de chimie

A l'attention du rédacteur en chef

42, rue Saint-Jacques - CS 60504 - 75237 PARIS CEDEX 05.

Dès réception l'expéditeur en est avisé (ne pas oublier de fournir une **adresse postale complète**, une **adresse électronique** et un **numéro de téléphone**).

Les manuscrits sont ensuite soumis, par le comité de rédaction, au comité de lecture pour avis. L'avis du comité de lecture est strictement anonyme. Le comité de rédaction donne ou refuse son accord à la publication ou demande des modifications. L'auteur en est immédiatement avisé. En cas d'acceptation, **aucun engagement sur la date de publication ne peut être fourni**.

L'auteur reçoit les épreuves de son article par courrier électronique, aux fins de vérifier sa conformité à l'original et s'engage à renvoyer les épreuves corrigées dans les huit jours suivant leur réception. Après publication, il reçoit dix tirés à part sur demande et un fichier pdf de l'article sous sa forme définitive.

Recommandations aux auteurs

Un document récapitulatif des principales consignes typographiques concernant la présentation des articles est disponible sur le serveur de l'UdPPC à l'adresse :

<http://www.udppc.asso.fr/bup/auteurlebup.html>

Tout article doit impérativement être accompagné d'un résumé de quelques lignes.

Joindre le fichier informatique correspondant, par courrier électronique ou cédérom, dans un format usuel (indiquer le logiciel utilisé et le numéro de version).

Si l'article comporte **des figures** :

- ◆ Celles-ci seront insérées dans le texte ou leur position repérée clairement.
- ◆ Si les figures n'existent que sous forme papier, elles doivent être tracées avec soin sur feuille séparée (éviter le calque). Fournir des originaux, éviter les photocopies ; en cas de nécessité fournir des photo-

copies laser d'excellente qualité.

- ◆ Si les figures existent sous forme numérique :
 - l'épaisseur des traits, dans le cas de graphiques, doit être au minimum de 0,5 point ;
 - pour des images au trait, la définition doit être au minimum de 1200 dpi dans la dimension finale souhaitée ;
 - pour des images en couleur (ou à défaut en niveau de gris), la définition doit être au minimum de 300 dpi dans la dimension finale souhaitée ;
 - **fournir impérativement les fichiers séparés de chaque image au format tif ou eps ;**
 - insérer éventuellement les images dans le texte pour en repérer la position.

Si l'article comporte **des photos**, fournir dans la mesure du possible les originaux papier (qualité photo) ou diapositives. Ces originaux seront retournés à l'auteur dès la publication.

Si l'article est accepté, une photo d'identité sera demandée aux auteurs.

Adhésion pour 2010 et abonnement

Votre correspondant d'établissement (s'il existe) pourra vous aider dans toutes vos démarches.

◆ **Adhésion et abonnement par Internet** : <http://www.udp-bup.org>
accessible également par le **site de l'UdPPC** : <http://www.udppc.asso.fr/> -
Rubrique « Adhésion - Fiche adhérent »

◆ **Adhésion et abonnement « papier »** : Encart cartonné dans les bulletins de septembre à décembre.

Dans les deux cas, votre adhésion et/ou abonnement ne seront validés qu'après enregistrement de votre paiement.

Les chèques doivent être envoyés par voie postale à l'Union des professeurs de physique et de chimie - 42, rue Saint-Jacques - CS 60504 - 75237 PARIS CEDEX 05.

◆ Vous adhérez pour la première fois

Afin de vous faire découvrir l'association, nous vous proposons, pour l'année civile 2010, un tarif préférentiel d'adhésion de 5 € ouvrant droit aux tarifs réduits d'inscription lors des congrès nationaux d'octobre 2009 et 2010 et des journées organisées par les sections académiques de l'UdPPC. Cette adhésion ne donne toutefois pas accès aux tarifs préférentiels d'abonnement au *Bup*.

◆ Vous êtes professeur en activité⁽¹⁾ et vous souhaitez adhérer et vous abonner au *Bup*

Nous vous proposons un tarif de 64 € comprenant l'adhésion de 27 € (en légère baisse par rapport au tarif 2009) et l'abonnement à tarif préférentiel de 37 € (inchangé par rapport à 2009).

◆ Vous êtes professeur en collège⁽¹⁾ et vous souhaitez adhérer sans vous abonner au *Bup*

Pour adhérer et recevoir les numéros de janvier, avril et septembre du *Bup*, nous vous proposons un tarif préférentiel de 30 €.

◆ Vous êtes étudiant⁽¹⁾

Nous vous proposons un tarif préférentiel de 56 € pour l'adhésion (24 €) et l'abonnement (32 €).

◆ Vous êtes retraité⁽¹⁾

Nous vous proposons deux tarifs préférentiels :

- 56 € pour l'adhésion (24 €) et l'abonnement papier (32 €) ;
- 52 € pour l'adhésion (24 €) et l'abonnement en ligne uniquement (28 €).

Vous pouvez aussi vous abonner⁽¹⁾ sans adhérer au tarif de 64 €.

1. COTISATION D'ADHÉSION POUR L'ANNÉE CIVILE 2010

(voir statuts sur le site de l'UdPPC : <http://www.udppc.asso.fr>)

◆ **Tarif première adhésion**.....5 €

Cette cotisation ne donne pas accès aux tarifs préférentiels d'abonnement au *Bup*

◆ **Tarif normal**27 €

◆ **Tarif réduit : étudiant ou retraité**.....24 €

Ces tarifs sont accordés aux intéressés sur leur demande et après envoi d'une pièce justificative de leur qualité.

◆ Tarif spécial : enseignant de collègue

Un enseignant en collège peut opter pour l'une des deux possibilités ci-dessous :

- cotiser selon le tarif normal (27 €) ;
- verser une cotisation de (27 + 3 = 30 €) et recevoir gracieusement les trois numéros plus spécialement consacrés aux collègues (janvier, avril et juillet-août-septembre).

◆ **Tarif TOM et Étranger**.....26 €

Le paiement de la cotisation seule ne donne pas droit au service du bulletin.

(1) En France métropolitaine ou en Corse.

2. ABONNEMENT AU BULLETIN *Le Bup*

L'abonnement est annuel et comprend :

- *pour les individuels* : les numéros du *Bup* de l'année civile 2010, sans le numéro des corrigés des concours Agrégations et CAPES.
- *pour les collectivités* : les numéros du *Bup* publiés de mai 2010 à avril 2011 et le numéro des corrigés des concours Agrégations et CAPES publié lors de l'année d'abonnement.

N'oubliez pas de renouveler votre abonnement car faute de règlement, l'expédition des bulletins cessera automatiquement et ne reprendra qu'après règlement, avec envoi des bulletins déjà parus **dans la limite des stocks disponibles**.

3. TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN

Voir tableau page suivante.

4. TARIFS DES EXPÉDITIONS DU BULLETIN

Dans les DOM, TOM et dans les pays étrangers, les tarifs postaux ne permettent pas d'inclure les frais d'expédition du bulletin dans l'abonnement. Lors de votre abonnement, n'oubliez pas d'ajouter les frais suivants :

• *Envois vers les DOM-TOM*

DOM : Guadeloupe, Guyane, La Réunion, Martinique, Mayotte, Saint-Barthélemy, Saint-Martin, Saint-Pierre-et-Miquelon15 €

TOM : Nouvelle Calédonie, Polynésie Française, Terres Australes et Antarctiques Françaises, Wallis et Futuna30 €

• *Envois vers les pays étrangers*

Zone 1 : Union européenne et Suisse (Allemagne, Autriche, Belgique, Bulgarie, Chypre, Danemark, Espagne, Estonie, Finlande, Grèce, Hongrie, Irlande, Italie, Lettonie, Lituanie, Luxembourg, Malte, Pays-Bas, Pologne, Portugal, République Tchèque, Roumanie, Royaume-Uni, Slovaquie, Slovénie, Suède, Suisse)15 €

Zone 2 : Reste du monde : autres pays d'Europe (hors Union européenne et Suisse), Afrique, Amérique, Asie, Océanie30 €

VÉRIFIEZ QUE VOS COORDONNÉES SONT À JOUR !

Vous pouvez effectuer directement sur le site de l'UdPPC :

<http://www.udppc.asso.fr> - Rubrique « Adhésion - Fiche adhérent »

tout changement d'adresse postale ou électronique ou toute modification des autres informations vous concernant.

Vous pouvez également vous adresser au secrétariat :

secretariat.national@udppc.asso.fr

Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61

Courrier : UdPPC - 42, rue Saint-Jacques - CS 60504 - 75237 PARIS CEDEX 05

	Abonnement au <i>Bup</i>			
	Métropole et Corse (dont TVA 2,1 %)		DOM (dont TVA 2,1 %)	
a - Membre adhérent				
	2010		2010	
a1 - Première adhésion	Cette cotisation ne donne pas accès aux tarifs préférentiels d'abonnement au <i>Bup</i>			
a2 - Normal ⁽¹⁾				
Normal	37 €		37 € + 15 € de port	
DOM : abonnement en ligne seulement	-		33 €	
a3 - Réduit ⁽²⁾				
Retraités et étudiants	32 €		32 € + 15 € de port	
Retraités : abonnement en ligne seulement	28 €		28 €	
b - Individuel non-membre de l'association				
Prix public	64 €		64 € + 15 € de port	
c - Collectivités (collège, lycée, autre établissement, personne morale, bibliothèque, laboratoire...)				
	2009 / 2010	2010 / 2011	2009 / 2010	2010 / 2011
Collège	92 €	95 €	92 € + 15 € de port	95 € + 15 € de port
Tout autre établissement que collège	125 €	130 €	125 € + 15 € de port	130 € + 15 € de port
	TOM (exonéré de la TVA)		Étranger (exonéré de la TVA)	
a - Membre adhérent				
	2010		2010	
a1 - Première adhésion	Cette cotisation ne donne pas accès aux tarifs préférentiels d'abonnement au <i>Bup</i>			
a2 - Normal ⁽¹⁾				
Normal	36 € + 30 € de port		36 € + port ⁽³⁾	
TOM/Pays étrangers : abonnement en ligne seulement	32 €		32 €	
a3 - Réduit ⁽²⁾				
Retraités et étudiants	31 € + 30 € de port		-	
Retraités : abonnement en ligne seulement	27 €		-	
b - Individuel non-membre de l'association				
Prix public	62 € + 30 € de port		62 € + port ⁽³⁾	
c - Collectivités (collège, lycée, autre établissement, personne morale, bibliothèque, laboratoire...)				
	2009 / 2010	2010 / 2011	2009 / 2010	2010 / 2011
Collège	90,11 € + 30 € de port	93,05 € + 30 € de port	-	-
Tout autre établissement que collège	122,43 € + 30 € de port	127,33 € + 30 € de port	122,43 € + port ⁽³⁾	127,33 € + port ⁽³⁾

(1) Un enseignant de collège peut opter pour l'une des deux possibilités : cotiser et s'abonner normalement et recevoir tous les numéros du *Bup* ou verser une cotisation de 30 € et recevoir les trois numéros plus spécialement consacrés au collège (janvier, avril et juillet / août / septembre).

(2) Le tarif réduit est accordé aux intéressés après envoi d'une pièce justificative.

(3) Port pour les pays étrangers : zone 1 (Union européenne + Suisse) 15 € - zone 2 (reste du monde) 30 €.

Les présidents académiques

ou les correspondants courrier (c)

Aix-Marseille : Frédéric ALLARD - 19, impasse de la Rose - Lotissement « Le Petit Prince » - 84450 Saint Saturnin-lès-Avignon - Tél. : 04 90 22 19 57 - pa_aix-marseille@udppc.asso.fr
Amiens (c) : Jan DUDA - 341, rue des Fontaines - 60390 Auneuil - Tél. : 06 79 29 03 71 - pa_amiens@udppc.asso.fr
Besançon : Rachel BORES - Lycée Georges Cuvier - 1, place Jean Monnet - 25207 Mombéliard Cedex - Tél. : 06 22 50 13 63 - pa_besancon@udppc.asso.fr
Bordeaux : Guy BOUYRIE - Lycée Victor Louis - 33400 Talence - Tél. : 05 56 84 96 27 - pa_bordeaux@udppc.asso.fr
Caen : Jacques MARIE - 14, chemin de Touques - 14910 Benerville-sur-Mer - Tél. : 02 31 87 22 85 - pa_caen@udppc.asso.fr
Clermont-Ferrand : Stéphanie MORTIER - 5, allée du Capitaine Diederich - 63170 Aubière - Tél. : 04 73 27 56 86 - pa_clermont-ferrand@udppc.asso.fr
Corse : Monique FERRATO - Le Maroni - Bâtiment B5 - Saint-Joseph - 20600 Bastia - Tél. : 04 95 32 56 26 - pa_corse@udppc.asso.fr
Créteil (c) : Madeleine MASLE - 33, avenue de la Sibelle - 75014 Paris - Tél. : 01 45 89 26 09 - pa_creteil@udppc.asso.fr
Dijon : Bernard CIRoux - 2 bis, rue Paul Claudel - 71530 Champforgeuil - Tél. : 03 85 41 43 30 - pa_dijon@udppc.asso.fr
Grenoble : Stéphanie LARBAUD - 1, chemin des Cerisiers - 38190 Brignoud - Tél. : 04 76 71 34 03 - pa_grenoble@udppc.asso.fr
Guadeloupe : Cathia DERNAULT - 36, lotissement « Domaine de Papin » - 97170 Petit Bourg - Tél. : 05 90 99 92 06 - Mobile : 06 90 54 36 37 - pa_guadeloupe@udppc.asso.fr
La Réunion : Sylvie ACCARD-MAREGIANO - 12, rue André Malraux - Le Dassy - 97430 Le Tampon - Tél. : 02 62 43 00 38 - pa_la_reunion@udppc.asso.fr
Lille : Jean-Christophe NAZÉ - 73, avenue de Mossley - 59510 Hem - Tél. : 03 20 81 01 44 - pa_lille@udppc.asso.fr
Limoges : Saverio CALLEA - 14, rue Anatole France - 87350 Panazol - Tél. : 05 55 31 83 87 - pa_limoges@udppc.asso.fr
Lyon : Danièle OEHLER - 37, rue des Pives - 69800 Saint-Priest - Tél. : 04 78 21 46 85 - pa_lyon@udppc.asso.fr
Martinique : Louis RICHER - Villa Marie - Route du Brin d'Amour - 97220 La Trinité - Tél. : 05 96 58 28 93 - pa_martinique@udppc.asso.fr
Montpellier : Christophe REY - 2, chemin des Faïsses - 34490 Corneilhan - Tél. : 09 75 43 94 92 - pa_montpellier@udppc.asso.fr
Nancy - Metz (c) : Chantal FRIÉS - 57, rue de la Pépinière - 57970 Yutz - Tél. : 03 82 56 30 87 - pa_nancy-metz@udppc.asso.fr
Nantes : Jean-Baptiste PIVETEAU - 6, chemin du Puits - 44340 Bouguenais - Tél. : 02 40 65 07 70 - pa_nantes@udppc.asso.fr
Nice - Toulon : Ghislain BERNARD - 561, chemin des Grangues - 83690 Salernes - Tél. : 04 94 85 73 66 - pa_nice-toulon@udppc.asso.fr
Orléans - Tours : Christiane SELLIER - 4, rue du Petit Saint-Fiacre - 45210 Ferrières-en-Gâtinais - Tél. : 02 38 96 53 93 - pa_orleans-tours@udppc.asso.fr
Paris : Raphaël SPIRA - 21, rue Louis Gaillet - 94250 Gentilly - Tél. : 01 45 47 84 76 - pa_paris@udppc.asso.fr
Poitiers : Thomas MARSH - 8, rue des Amandiers - 17138 Puilboreau - Tél. : 05 46 68 02 34 - pa_poitiers@udppc.asso.fr
Reims : David ROUVEL - 12C, rue Passe Demoiselles - 51100 Reims - Tél. : 03 26 03 51 80 - pa_reims@udppc.asso.fr
Rennes : Marie-Annick MARÉCHAL - 4, rue Surcouf - 35740 Pace - Tél. : 02 99 60 19 87 - pa_rennes@udppc.asso.fr
Rouen : Jean CANONVILLE - 29, avenue du 18 Juin 1940 - 27180 Saint-Sébastien de Morsent - Tél. : 02 32 39 14 38 - pa_rouen@udppc.asso.fr
Strasbourg : Wulfran FORTIN - 11, rue Niffer - 68100 Mulhouse - Tél. : 03 89 66 50 58 - pa_strasbourg@udppc.asso.fr
Toulouse : Christophe LAGOUTE - 101, avenue de Lespinet - Bâtiment H - 31400 Toulouse - Tél. : 05 61 25 62 04 - pa_toulouse@udppc.asso.fr
Versailles (c) : Jean-Claude FABRE - 3, rue de la Flèche - 92330 Sceaux - Tél. : 01 46 60 16 97 - pa_versailles@udppc.asso.fr

Toutes les coordonnées des bureaux académiques
et les listes des correspondants collège, olympiades de physique France et olympiades de la chimie
paraîtront dans les *Bup* de janvier, avril et juillet/août/septembre.

Elles sont aussi téléchargeables sur le site de l'UdPPC à l'adresse suivante :

<http://www.udppc.asso.fr/presentation/presenta.htm> (feuille F)

Site de l'UdPPC

<http://www.udppc.asso.fr/>

Administrateurs : Thierry Martin : martin@ac-toulouse.fr
Raphaël SPIRA : raphael.spira@gmail.com

Forum de l'UdPPC

<http://www.udppc.asso.fr/forum/>

Responsable : Jean-Marie BIAU : jean-marie.biau@ac-lyon.fr

Serveur des adhésions et abonnements de l'UdPPC

<http://www.udp-bup.org>

accessible également à partir du site de l'UdPPC (*rubrique : « Adhésion - Fiche adhérent »*)

Union des professeurs de physique et de chimie

Cahier des concours Agrégations et Capes 2009 :

Les corrigés

N° 921 (2) - Février 2010

Administration et rédaction
42, rue Saint-Jacque - CS 60504 - 75237 PARIS CEDEX 05
<http://www.udppc.asso.fr/>

Avertissement

Ce recueil des solutions de la plupart des épreuves écrites des concours de recrutement de professeurs en physique et chimie est destiné à faciliter le travail de toutes les personnes intéressées par ces épreuves et notamment des candidats à ces concours.

Nous remercions les collègues qui ont accepté de se charger de la rédaction des solutions qui peuvent être plus ou moins détaillées selon les épreuves. En aucun cas elles ne constituent un modèle des méthodes ni des rédactions que les jurys pourraient souhaiter mais une simple aide permettant en particulier de contrôler la validité des résultats.

Ces épreuves de concours peuvent fournir l'occasion de prolongements et d'approfondissements qu'il n'est généralement pas possible aux auteurs de signaler ici autrement que par une bibliographie sommaire. Les candidats aux concours doivent pouvoir trouver ces incitations à d'intéressantes études en participant aux préparations ouvertes dans les différentes académies.

Afin de faciliter l'utilisation de ce numéro spécial, son service est inclus dans l'abonnement collectivités, tout en demeurant hors abonnement individuel. Il est disponible par correspondance au siège de l'Union des professeurs de physique et chimie. Les énoncés correspondants sont téléchargeables gratuitement sur le site : <http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/>
Tous les renseignements à ce sujet peuvent être obtenus sur le site de l'UdPPC :

<http://www.udppc.asso.fr/>

Gérard DUPUIS
Rédacteur en chef du bulletin

Agrégation de sciences physiques

Concours externe

OPTION A : PHYSIQUE

Composition de physique ♦ Session : 2009

Modèles physiques de quelques instruments de musique et acoustiques

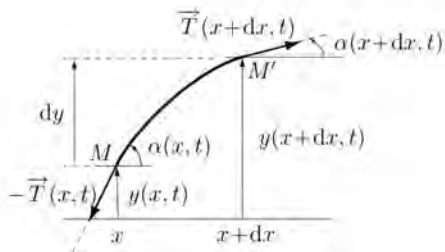
Première partie

Corde vibrante - Instruments à cordes

A. Équation de propagation de l'ébranlement

1. a) $d\ell = \sqrt{(dx)^2 + (dy)^2} = dx \sqrt{1 + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)^2}$. Au premier ordre en $\frac{\partial y}{\partial x}$: $d\ell = dx$.

b) Soit l'élément de corde MM' compris entre les abscisses x et $x + dx$ (sur la figure les angles ont été exagérés pour la rendre lisible) :



Puisque le poids est négligé, l'élément de corde, de longueur $d\ell \simeq dx$, de masse $dm = \mu d\ell$, est soumis à :

- la tension de la portion de fil située à droite du point M' , soit $\vec{T}(x + dx, t)$,
- la tension de la portion de fil située à gauche du point M' , soit $-\vec{T}(x, t)$.

Le mouvement de la corde ayant lieu selon Oy , le théorème de la résultante cinétique appliqué à cet élément de corde s'écrit :

$$dm \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \vec{e}_y = \vec{T}(x + dx, t) - \vec{T}(x, t). \quad (1)$$

Soit en projection sur Oy :

$$dm \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = (T \sin \alpha)(x + dx, t) - (T \sin \alpha)(x, t). \quad (2)$$

Au premier ordre en $\frac{\partial y}{\partial x}$:

$$dm = \mu dx. \quad \cos \alpha(x, t) = 1 \quad \text{et} \quad \sin \alpha(x, t) = \alpha(x, t) = \frac{\partial y}{\partial x}$$

En se limitant à l'ordre 1 en $\frac{\partial y}{\partial x}$, l'équation (2) s'écrit :

$$\mu dx \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \frac{\partial(T\alpha)}{\partial x} dx. \quad (3)$$

Mais le module de la tension lui-même est une légère perturbation par rapport à sa valeur T_0 au repos. Au premier ordre en $\frac{\partial y}{\partial x}$, $T\alpha = T_0\alpha$ puisque l'angle α est un infiniment petit du premier ordre.

L'équation (3) s'écrit alors, au premier ordre :

$$\mu \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = T_0 \frac{\partial \alpha}{\partial x} = T_0 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}.$$

L'élongation $y(x, t)$ vérifie donc l'équation d'onde de d'Alembert :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad (4)$$

où $c = \sqrt{\frac{T_0}{\mu}}$.

2. a) T_0 est une force, donc s'exprime en N ou encore en kg.m.s^{-2} , μ est une masse linéique, donc s'exprime en kg.m^{-1} , $\frac{T_0}{\mu}$ s'exprime donc en $\text{m}^2.\text{s}^{-2}$: c est bien homogène à une vitesse.

b) La solution générale de l'équation de d'Alembert unidimensionnelle est la somme d'une onde plane progressive dans le sens des x croissants et d'une onde plane progressive dans le sens des x décroissants, les deux à la vitesse c :

$$y(x, t) = f(x - ct) + g(x + ct)$$

ou

$$y(x, t) = \varphi\left(t - \frac{x}{c}\right) + \psi\left(t + \frac{x}{c}\right)$$

c) Pour la corde de guitare : $c = 185 \text{ m.s}^{-1}$, pour celle de piano : $c = 310 \text{ m.s}^{-1}$ ($\mu = \rho \times s = 8.82 \text{ g.m}^{-1}$).

La célérité c est d'autant plus grande que la corde est plus tendue.

B. Corde fixée à ses deux extrémités. Modes propres

1. Modes propres, fréquences propres

a) Une onde stationnaire est une onde de la forme $y(x, t) = f(x)g(t)$, elle ne se propage pas.

b) On cherche des solutions particulières de l'équation de d'Alembert sous la forme $y(x, t) = f(x)g(t)$ où $f(x)$ est une fonction de l'abscisse seule et $g(t)$ du temps seul.

Alors :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \Leftrightarrow f(x)g''(t) = c^2 f''(x)g(t) \Leftrightarrow \frac{f''(x)}{f(x)} = \frac{1}{c^2} \frac{g''(t)}{g(t)}$$

en supposant que les fonctions f et g ne sont pas identiquement nulles. Les variables x et t étant indépendantes, si une fonction de x est égale à une fonction de t , elle est nécessairement constante. On pose alors :

$$\frac{f''(x)}{f(x)} = \frac{1}{c^2} \frac{g''(t)}{g(t)} = C_0$$

où C_0 est une constante.

Si C_0 est positive, $f(x)$ et $g(t)$ s'écrivent comme la somme de deux exponentielles réelles, l'une croissante, l'autre décroissante. Quand t tend vers l'infini, $g(t)$ tend ou bien vers l'infini (en valeur absolue) ou bien vers 0. Le premier cas n'a pas de réalité physique (et dans ce cas le cadre de l'étude - petites perturbations - n'est plus respecté), le second correspond à un régime transitoire inintéressant. Si C_0 est nul, le problème est le même. Le seul cas physiquement acceptable est donc C_0 négatif. On pose : $C_0 = -k^2$. Alors :

$$\begin{cases} f(x) = A \cos(kx + \varphi) \\ g(t) = B \cos(\omega t + \psi) \end{cases} \text{ où } k = \frac{\omega}{c}.$$

c) Les conditions aux limites imposent à la fréquence $f = \omega/2\pi$ de ne prendre que certaines valeurs f_n : ce sont les *fréquences propres*. L'élongation correspondante, $y_n(x, t) = y_{0n} \cos(\omega_n t + \varphi) \cos(k_n x + \psi)$ est le *mode propre* associé.

d) La condition $y(0, t) = 0$ impose $\cos(\psi) = 0$. On choisit $\psi = -\frac{\pi}{2}$, d'où :

$$y(x, t) = y_0 \cos(\omega t + \varphi) \sin(kx)$$

La deuxième condition $y(L, t) = 0$ donne : $\cos(kL) = 0$, soit $kL = n\pi$ où n est un entier strictement positif. Or $f = \omega/2\pi$ et $k = \omega/c$ donc :

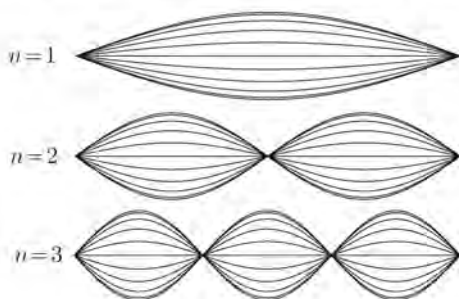
$$f_n = n \frac{c}{2L}$$

e) Un nœud de vibration est un point qui reste immobile : $\forall t, y(x, t) = 0$. Les nœuds se situent en x_n tel que $kx_n = n\pi$ où n est un entier positif. Deux nœuds sont donc distants de $\frac{\pi}{k} = \frac{\lambda}{2}$.

Un ventre de vibration est un point pour lequel l'amplitude de vibration est maximale. Les ventres se situent en x'_m tel que $kx'_m = m\pi + \frac{\pi}{2}$ où m est un entier. Deux ventres sont donc également distants de $\frac{\lambda}{2}$.

Un nœud et un ventre consécutifs sont distants de $\frac{\lambda}{4}$.

f) L'aspect de la corde pour les premiers modes propres est le suivant :



g) Expérience : corde de Melde, les fréquences propres de la corde sont les fréquences pour lesquelles il y a résonance (à peu près ...).

On peut aussi enregistrer le son émis par une corde (micro + carte d'acquisition) et faire l'analyse harmonique (logiciel).

h) Guitare : $L = 63$ cm. Piano : $L = 105$ cm.

2. Solution générale

a) Les conditions initiales imposent :

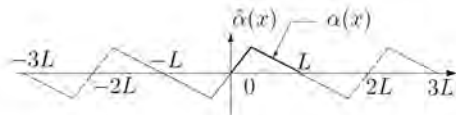
$$y(x, 0) = \alpha(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin\left(n\frac{\pi}{L}x\right)$$

et :

$$\frac{\partial y}{\partial t}(x, 0) = \beta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \frac{n\pi c}{L} \sin\left(n\frac{\pi}{L}x\right)$$

Les coefficients a_n apparaissent comme les coefficients du développement en série de Fourier de la fonction $\tilde{\alpha}(x)$ définie dans l'énoncé. Les coefficients b_n sont égaux à $\frac{L}{n\pi c}$ fois les coefficients du développement en série de Fourier de la fonction $\tilde{\beta}(x)$.

b)



3. Corde pincée

a) La vitesse initiale est nulle donc les b_n sont tous nuls. Pour déterminer les a_n , on calcule les coefficients de Fourier de la fonction $\tilde{\alpha}(x)$.

b) Soit la fonction α définie par :

$$\begin{cases} \alpha(x) = \frac{\eta h}{L} x & \text{pour } 0 < x < \frac{L}{\eta} \\ \alpha(x) = \frac{\eta h}{(\eta - 1)L} (L - x) & \text{pour } \frac{L}{\eta} < x < L \end{cases}$$

où η est un nombre entier positif (égal à 2 ou 5 dans les exemples proposés).

La dérivée de la fonction $\tilde{\alpha}$ est égale, sur une période, à :

$$\begin{cases} \tilde{\alpha}'(x) = \frac{\eta h}{L} & \text{pour } 0 < x < \frac{L}{\eta} \\ \tilde{\alpha}'(x) = -\frac{\eta h}{(\eta - 1)L} & \text{pour } \frac{L}{\eta} < x < 2L - \frac{L}{\eta} \\ \tilde{\alpha}'(x) = \frac{\eta h}{L} & \text{pour } 2L - \frac{L}{\eta} < x < 2L \end{cases}$$

Elle est paire donc seuls ses coefficients a_n (en cosinus) sont non nuls. Ils sont proportionnels à $\sin\left(\frac{n\pi}{\eta}\right)$ donc nuls pour n multiple de η . Les coefficients de Fourier de la fonction $\tilde{\alpha}$ se calculent simplement à partir de ceux de sa dérivée par une intégration par partie :

$$\int_0^{2L} \tilde{\alpha}'(x) \cos \frac{n\pi x}{L} dx = \left[\tilde{\alpha}(x) \cos \frac{n\pi x}{L} \right]_0^{2L} + \frac{n}{L} \int_0^{2L} \tilde{\alpha}(x) \sin \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{n}{L} \int_0^{2L} \tilde{\alpha}(x) \sin \frac{n\pi x}{L} dx$$

Donc si un coefficient en cosinus de la dérivée est nul, le coefficient en sinus correspondant de la fonction est nul aussi : les harmoniques multiples de η sont absents, ce que l'on voit bien sur les spectres présentés.

Pour la corde pincée en son milieu, on peut donner un argument plus simple : il n'y a que des harmoniques impairs parce que une translation d'une demi-période (c'est-à-dire de L) transforme la fonction en son opposé.

4. Corde frappée

a) Maintenant, ce sont les a_n qui sont nuls puisque $\alpha(x) = 0$.

Là où on frappe la corde, il ne peut pas y avoir de nœud de vibration. Pour supprimer l'harmonique n , il faut interdire le mode où il y a un nœud en $x = sL$, il faut donc que $s = p/n$ où p est un entier pouvant prendre toutes les valeurs de 1 à $n - 1$.

b) Le son d'un clavecin est moins riche en harmoniques que le son d'un piano puisque les amplitudes des harmoniques élevés sont plus faibles que pour le piano.

5. Limites du modèle

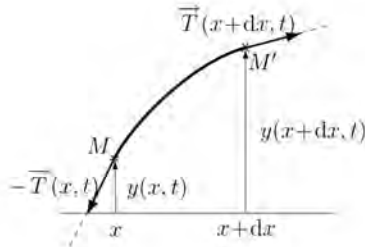
On a oublié tout effet dissipatif (perte d'énergie dans la corde et au contact de l'air en particulier).

C. Étude énergétique

1. a) L'énergie cinétique de la portion de corde $\{x, x + dx\}$ est $de_c = \frac{1}{2} dm v^2(x, t)$, avec $dm = \mu dl = \mu dx$ à l'ordre 1. La densité linéique d'énergie cinétique de la corde est donc :

$$e_c = \frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{1}{2}\mu \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)^2.$$

b)



i) La puissance des forces extérieures s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\text{ext}} &= T_y(x+dx,t)v(x+dx,t) - T_y(x,t)v(x,t) \\ &= \frac{\partial(T_y v)}{\partial x}(x,t)dx. \end{aligned} \quad (5)$$

où T_y est la projection de la tension sur \vec{e}_y .ii) Le théorème de l'énergie cinétique appliqué à l'élément de corde $\{x, x+dx\}$ s'écrit :

$$\frac{\partial(\delta E_c)}{\partial t} = \mathcal{P}_{\text{ext}} + \mathcal{P}_{\text{int}}$$

Or $\delta E_c = e_c(x,t)dx$ donc :

$$\frac{\partial(\delta E_c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2}\mu v^2 \right) dx = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2}\mu \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)^2 \right) dx. \quad (6)$$

On déduit des équations (6) et (5) l'expression de la puissance des forces intérieures :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\text{int}} &= \frac{\partial(\delta E_c)}{\partial t} - \mathcal{P}_{\text{ext}} \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2}\mu v^2 \right) dx - \frac{\partial(T_y v)}{\partial x} dx \\ &= \left(\mu v \frac{\partial v}{\partial t} - v \frac{\partial T_y}{\partial x} - T_y \frac{\partial v}{\partial x} \right) dx. \end{aligned}$$

Or, compte tenu de la projection du théorème de la résultante cinétique sur l'axe Oy , les deux premiers termes de cette équation s'annulent. Il reste :

$$\mathcal{P}_{\text{int}} = -T_y \frac{\partial v}{\partial x} dx = -T_y \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right) dx = -T_y \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right) dx = -\frac{1}{T_0} T_y \frac{\partial T_y}{\partial t} dx = -\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2T_0} T_y^2 \right) dx$$

iii) La puissance des efforts intérieurs se met sous la forme : $\mathcal{P}_{\text{int}} = -\frac{\partial(\delta E_P)}{\partial t}$. La densité linéique d'énergie potentielle de la corde est :

$$e_P = \frac{1}{2T_0} T_y^2 = \frac{T_0}{2} \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^2.$$

2. a) L'énergie totale de la corde est :

$$E(t) = E_c(t) + E_p(t) = \int_0^L \left(\frac{1}{2} \mu \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)^2 (x, t) + \frac{1}{2} T_0 \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^2 (x, t) \right) dx$$

Dans le mode propre n , $y_n(x, t) = c_n \sin(\omega_n t + \varphi_n) \sin(k_n x)$. L'énergie E_n de la corde est donc :

$$\begin{aligned} E_n(t) &= \int_0^L \left(\frac{1}{2} \mu c_n^2 \omega_n^2 \cos^2(\omega_n t + \varphi_n) \sin^2(k_n x) + \frac{1}{2} T_0 c_n^2 k_n^2 \sin^2(\omega_n t + \varphi_n) \cos^2(k_n x) \right) dx \\ &= \frac{L}{4} \mu c_n^2 \omega_n^2 \cos^2(\omega_n t + \varphi_n) + \frac{L}{4} T_0 c_n^2 k_n^2 \sin^2(\omega_n t + \varphi_n) \end{aligned}$$

Or $\mu \omega_n^2 = T_0 k_n^2$, donc :

$$E_n(t) = \frac{L}{2} c_n^2 T_0 k_n^2 = n^2 c_n^2 \frac{\pi^2}{4L} T_0$$

b) Il suffit d'écrire l'énergie de la corde sous forme d'une intégrale sur x et de permuter l'intégrale sur x et la somme sur n . En utilisant l'orthogonalité des polynômes trigonométriques, on obtient :

$$E = \sum_{n=1}^{\infty} E_n$$

C'est l'égalité de Parseval.

L'énergie de la corde est la somme des énergies de chaque mode propre. Il n'y a pas de "couplage" entre les différents modes propres.

3. Pour une corde frappée : $E_n = \frac{c_1^2 \pi^2 T_0}{n^2 4L}$.

Pour une corde pincée, $E_n = c_1'^2 \frac{\pi^2 T_0}{4L}$.

Pour un instrument à cordes frappées, l'énergie du mode n ne dépend pas de n , tous les harmoniques participent à l'énergie de la même façon ce qui explique en partie la richesse du son d'un piano. Pour un instrument à cordes pincées, l'énergie des harmoniques décroît en $\frac{1}{n^2}$: le son est plus pur, plus "cristallin".

D. Influence de la pesanteur

1. a) $d\ell = \sqrt{(dx)^2 + (dy)^2}$.

b) L'élément de corde compris en x et $x + dx$ est soumis à son poids et aux deux tensions en x et en $x + dx$. À l'équilibre :

$$\vec{0} = \vec{T}(x + dx) - \vec{T}(x) + \mu d\ell \vec{g}$$

c) En projection sur Ox , on obtient (avec les mêmes notations que précédemment) :

$$T_x(x + dx) - T_x(x) = 0$$

d'où $T_x = \text{cste} = T_0$, avec $T_x(x) = T(x) \cos \alpha(x)$.

d) En projection sur Oy :

$$T_y(x + dx) - T_y(x) - \mu dx g = 0 \Leftrightarrow \frac{dT_y}{dx} = \mu g dx$$

Or $T_y(x) = T(x) \sin \alpha(x) = T_x(x) \tan \alpha(x) = T_0 \tan \alpha(x)$ avec $\tan \alpha(x) = \frac{dy}{dx}$.

Finalement, avec $m = \mu L$, on obtient l'équation demandée :

$$\frac{T_0}{\mu g} \frac{d^2y}{dx^2} = \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} \tag{7}$$

2. δ est homogène à une longueur (rapport d'une force et d'une force par unité de longueur).

3. a) Soit $u(x) = \frac{dy}{dx}$. Cette fonction vérifie l'équation :

$$\delta \frac{du}{dx} = \sqrt{1 + u^2}$$

qui s'intègre en $\text{argsh}(u) = \frac{x}{\delta} + \text{cste}$. Or au point H (voir figure de l'énoncé), u et x sont nuls : la constante est nulle.

Il vient : $\frac{dy}{dx} = \text{sh}\left(\frac{x}{\delta}\right)$, qui s'intègre en : $y(x) = \delta \text{ch}\left(\frac{x}{\delta}\right) - h - \delta$ en tenant compte du fait que $y(0) = -h$. C'est l'équation demandée.

b) La longueur de la corde est :

$$L = \int_{-d}^{+d} d\ell = \int_{-d}^{+d} \text{ch}\left(\frac{x}{\delta}\right) dx = 2\delta \text{sh}\left(\frac{d}{\delta}\right)$$

c) Au point B (par exemple), $y(d) = 0$ soit : $\text{ch}\left(\frac{d}{\delta}\right) = 1 + \frac{h}{\delta}$. D'autre part : $\text{sh}\left(\frac{d}{\delta}\right) = \frac{L}{2\delta}$.

Or : $\text{ch}^2 x - \text{sh}^2 x = 1$. On en déduit la relation donnée dans l'énoncé.

d) $\delta \simeq 3415$ m et $h \simeq 15$ μ m. La corde est quasiment horizontale, il est tout à fait légitime de négliger le poids devant la tension.

E. Prise en compte de la raideur de la corde

1. Soit un échantillon de solide de longueur L et de section S . Quand on exerce la force \vec{F} dans le sens de la longueur de l'échantillon, celui-ci s'allonge de Δl , l'allongement relatif $\frac{\Delta l}{L}$ étant proportionnel à la force surfacique $\frac{F}{S}$ tant que l'on reste dans le domaine d'élasticité du solide. Le coefficient de proportionnalité est l'inverse du module d'Young :

$$\frac{\Delta l}{L} = \frac{1}{E} \frac{F}{S}. \quad (8)$$

Le module d'Young est homogène à une pression. Il s'exprime donc en pascals ou en newtons par mètres carrés.

2. a) E s'exprime en N.m^{-2} , S en m^2 , K en m et $\partial^2 y / \partial x^2$ en m^{-1} , donc le membre de droite de l'égalité s'exprime en N.m^{-1} . Il est bien homogène à un moment de force.

b) Le théorème de la résultante cinétique pour la tranche $\{x, x + dx\}$ s'écrit (au premier ordre, sa masse est μdx) :

$$\mu dx \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \vec{e}_y = \vec{T}(x + dx, t) - \vec{T}(x, t)$$

En projection sur Ox :

$$0 = T_x(x + dx, t) - T_x(x, t) \Leftrightarrow \frac{\partial T_x}{\partial x} = 0$$

donc $T_x(x, t)$ ne dépend que de x . On prend : $T_x(x, t) = T_0$.

En projection sur Oy :

$$\mu dx \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = T_y(x + dx, t) - T_y(x, t) \Leftrightarrow \mu \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \frac{\partial T_y}{\partial x}$$

c) Soit M et M' les extrémités du segment étudié et G son centre de masse. Le théorème du moment cinétique en G pour cette portion de corde s'écrit :

$$\frac{d\vec{L}(G)}{dt} = \overrightarrow{GM'} \wedge \vec{T}(x + dx, t) - \overrightarrow{GM} \wedge \vec{T}(x, t) + \Gamma_x(x + dx, t) \vec{e}_z - \Gamma_x(x, t) \vec{e}_z$$

Or $L(G)$ est proportionnel au moment d'inertie du segment de corde. Celui-ci est proportionnel à dm et à $(dx)^2$. Il est du troisième ordre en dx . On le néglige.

Sachant que $\overrightarrow{GM} = -\frac{dx}{2} \vec{e}_x - \frac{\partial y}{\partial x} \frac{dx}{2} \vec{e}_y$ et $\overrightarrow{GM'} = \frac{dx}{2} \vec{e}_x + \frac{\partial y}{\partial x} \frac{dx}{2} \vec{e}_y$, on obtient, au premier ordre en dx :

$$T_y(x, t) dx - T_0 \frac{\partial y}{\partial x} dx + \frac{\partial \Gamma_x}{\partial x} dx = 0$$

En remplaçant Γ_x par son expression, on obtient :

$$T_y - T_0 \frac{\partial y}{\partial x} + ESK^2 \frac{\partial^3 y}{\partial x^3} = 0$$

d) En éliminant T_y entre les deux équations précédentes, on obtient l'équation de propagation :

$$\mu \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} - T_0 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + ESK^2 \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} = 0$$

3. Modification des fréquences propres

a) En remplaçant $y(x, t)$ par la forme donnée dans l'énoncé, on obtient :

$$\omega^2 = \frac{T_0}{\mu} k^2 + \frac{ESK^2}{\mu} k^4$$

b) i) Les conditions aux limites sont les mêmes. Les fréquences propres vérifient, comme pour la corde sans raideur : $k_n L = n\pi$ où n est un entier positif. On reporte dans l'équation obtenue précédemment et on obtient (avec $T_0 \mu c^2 = 1$) :

$$\omega_n = \frac{n\pi c}{L} \left(1 + \frac{ESK^2 n^2 \pi^2}{T_0 L^2} \right)^{1/2}$$

ou encore :

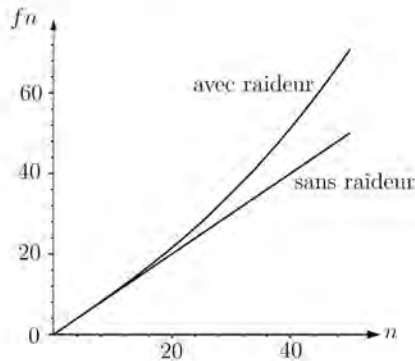
$$f_n = \frac{nc}{2L} \left(1 + \frac{ESK^2 n^2 \pi^2}{T_0 L^2} \right)^{1/2}$$

C'est bien l'expression demandée en posant :

$$B = \frac{ESK^2 \pi^2}{T_0 L^2}$$

Les fréquences propres de la corde avec raideur ne sont plus multiples d'une fréquence fondamentale : le son n'est pas harmonique.

ii)



iii) On cherche n solution de $\sqrt{1 + Bn^2} = \sqrt[3]{2}$, ce qui donne : $n = 18$.

Deuxième partie

Membranes vibrantes - Instruments à percussion

A. Équation de propagation de la déformation

1. Projections de la résultante des forces de tension :

- Sur Ox :

$$dF_x = (T \cos \alpha)(x + dx, y, t)dy - (T \cos \alpha)(x, y, t)dy \simeq \frac{\partial(T \cos \alpha)}{\partial x}(x, y, t)dx dy$$

- Sur Oy :

$$dF_y = (T \cos \beta)(x, y + dy, t)dx - (T \cos \beta)(x, y, t)dx \simeq \frac{\partial(T \cos \beta)}{\partial y}(x, y, t)dy dx$$

- Sur Oz :

$$\begin{aligned} dF_z &= (T \sin \alpha)(x + dx, y, t)dy - (T \sin \alpha)(x, y, t)dy \\ &\quad + (T \sin \beta)(x, y + dy, t)dx - (T \sin \beta)(x, y, t)dx \\ &\simeq \frac{\partial(T \sin \alpha)}{\partial x}(x, y, t)dx dy + \frac{\partial(T \sin \beta)}{\partial x}(x, y, t)dy dx \end{aligned}$$

Comme α et β sont faibles et que T est uniforme, il vient : $dF_x \simeq 0$ et $dF_y \simeq 0$. D'autre part, $\alpha \simeq \frac{\partial z}{\partial x}$ et $\beta \simeq \frac{\partial z}{\partial y}$ au premier ordre. On obtient alors :

$$d\vec{F}_T = T \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} \right) dx dy \vec{e}_z$$

2. Le théorème de la résultante cinétique appliqué à cet élément de surface s'écrit :

$$dm \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} \vec{e}_z = d\vec{F}_T$$

puisque l'on néglige le poids. Avec $dm = \sigma dx dy$, on obtient, après simplification par $dx dy$:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = \frac{T}{\sigma} \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} \right)$$

3. a) C'est une équation de d'Alembert à deux dimensions. La célérité des ondes est :

$$c = \sqrt{\frac{T}{\sigma}}$$

b) T s'exprime en N.m^{-1} donc en kg.s^{-2} , σ en kg.m^{-2} et c en m.s^{-1} . On arrive donc au système suivant :

$$\begin{cases} a + b = 0 \\ -2a = -1 \\ -2b = 1 \end{cases}$$

ce qui donne : $a = 1/2$ et $b = -1/2$, soit : $c = \sqrt{\frac{T}{\sigma}}$.

c) $c = 107 \text{ m.s}^{-1}$.

B. Modes propres d'une membrane circulaire

1. $z(r, \theta, t)$ vérifie l'équation : $\frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = c^2 \Delta z$. On cherche $z(r, \theta, t)$ sous la forme : $z(r, \theta, t) = F(r)G(\theta)H(t)$. En utilisant l'expression du laplacien en coordonnées polaires donné par l'énoncé, on obtient :

$$F(r)G(\theta)H''(t) = c^2 \left(F''(r)G(\theta)H(t) + \frac{1}{r}F'(r)G(\theta)H(t) + \frac{1}{r^2}F(r)G''(\theta)H(t) \right)$$

Aux points où $F(r)G(\theta)H(t)$ ne s'annule pas, on a :

$$\frac{H''(t)}{H(t)} = c^2 \left(\frac{F''(r)}{F(r)} + \frac{1}{r} \frac{F'(r)}{F(r)} + \frac{1}{r^2} \frac{G''(\theta)}{G(\theta)} \right)$$

r, θ et t sont des variables indépendantes donc les deux termes de cette égalité sont constants. On a donc :

$$H''(t) = KH(t)$$

où K est une constante. Si K est positive, $H(t)$ diverge ou tend vers 0 quand t tend vers l'infini : le premier cas n'a aucune réalité physique et le second aucun intérêt. Si $K = 0$, le problème est le même. On choisit donc $K < 0$. On pose $K = -\omega^2$.

2. a) On en déduit :

$$\frac{G''(\theta)}{G(\theta)} = -\frac{F''(r)}{F(r)} - \frac{1}{r} \frac{F'(r)}{F(r)} - \frac{\omega^2}{r^2 c^2}$$

Donc les deux termes de cette égalité sont constants. On a donc :

$$G''(\theta) = K'G(\theta)$$

b) $G(\theta)$ est périodique de période 2π , ce qui impose à m d'être entier.

3. a) $F(r)$ vérifie l'équation :

$$F''(r) - \frac{1}{r}F'(r) + \left(\frac{\omega^2}{c^2} - \frac{m^2}{r^2} \right) F(r) = 0 \tag{9}$$

b) On pose : $u = \frac{rc}{\omega}$. L'équation (9) devient :

$$\frac{d^2 F}{du^2} + \frac{1}{u} \frac{dF}{du} + \left(1 - \frac{m^2}{u^2}\right) F(u) = 0$$

C'est bien l'équation donnée dans l'énoncé.

c) Au bord de la membrane, $z(R, \theta, t) = 0$ donc $J_m\left(\frac{a\omega}{c}\right) = 0$. Les fréquences propres $f_{m,n}$ sont donc :

$$f_{m,n} = \frac{c}{2\pi a} \xi_{m,n}$$

où $\xi_{m,n}$ est le $n^{\text{ième}}$ zéro de la fonction J_m .

d) Les fonctions J_m et J_{-m} sont identiques, on a donc naturellement : $f_{m,n} = f_{-m,n}$.

4. a) La plus petite valeur de $\xi_{m,n}$ correspond à $\xi_{0,1}$. La plus petite fréquence propre est donc : $f_{0,1} = \frac{107 \times 2,405}{2 \times \pi \times 0,65} = 63 \text{ Hz}$.

b)

	(0, 2)	(1, 1)	(1, 2)	(2, 1)	(2, 2)
$f_{m,n}$ (en Hz)	145	100	134	184	221

Les fréquences propres ne sont pas des multiples de la fréquence du fondamental. Le son émis par l'instrument n'est pas harmonique. Mais la caisse de l'instrument sélectionne certaines de ces fréquences, celles qui correspondent à ses fréquences propres pour lesquelles il y a résonance entre la membrane et la caisse.

c) Pour le mode (0, 2), $R(r)$ s'annule en r_1 tel que $\frac{\omega r_1}{c} = \xi_{0,1}$, ce qui donne $r_1 = \frac{\xi_{0,1}}{\xi_{0,2}} = 0,436$.

C'est la ligne nodale représentée (cercle) sur la deuxième figure.

Pour les modes où $m = 1$, la fonction $G(\theta) = \cos(\theta)$ s'annule en $\theta = \pm\pi/2$: c'est la ligne nodale verticale représentée sur les troisième et quatrième figures.

D'autre part, pour le mode (1, 2), $R(r)$ s'annule en $r_2 = \frac{\xi_{1,1}}{\xi_{1,2}} = 0,546$, ce que l'on voit sur la quatrième figure.

Pour les modes où $m = 2$, la fonction $G(\theta) = \cos(2\theta)$ s'annule en $\theta = \pm\pi/4$ et $\theta = \pm 3\pi/4$: ce sont les lignes nodales rectilignes représentées sur les deux dernières figures.

Enfin, pour le mode (2, 2), $R(r)$ s'annule en $r_3 = \frac{\xi_{1,2}}{\xi_{2,2}} = 0,610$, ce que l'on voit sur la sixième figure.

d) Pour visualiser ces déformations : figures de Chladni (on met de la semoule sur la membrane, on la fait vibrer, la semoule se regroupe au niveau des lignes nodales), interférométrie holographique, par exemple.

Troisième partie

Tuyaux sonores - Instruments à vent

A. Approximation des ondes sonores - Équation d'ondes

1. L'onde sonore est une perturbation par rapport à l'état d'équilibre. Les grandeurs $\frac{p_1}{P_0}$, $\frac{\mu_1}{\mu_0}$ et $\frac{u_1}{c}$ où c est la célérité des ondes sonores dans le milieu sont des infiniment petits du premier ordre.

La pression au repos est de l'ordre de 1 bar = 10^5 Pa. La surpression maximale supportée par le tympan est de l'ordre de 20 Pa. Au seuil d'audibilité, elle est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}$ Pa.

2. $c \simeq 340 \text{ m.s}^{-1}$ et $f \in [20 \text{ Hz}, 20 \text{ kHz}]$ (la borne supérieure est d'ailleurs plutôt 15 kHz pour la plupart des gens).

3. a) L'équation d'Euler est :

$$\mu \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \vec{u}) \vec{u} \right) = - \overrightarrow{\text{grad}} P + \mu \vec{g} \quad (10)$$

b) $\left\| \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} \right\| \sim \frac{U}{T} = fU$. On prend $U \simeq 1 \text{ mm.s}^{-1}$ et $f \simeq 1 \text{ kHz}$ d'où $\left\| \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} \right\| \simeq 1 \text{ m.s}^{-2}$. Le terme de pesanteur est environ dix fois plus grand. On n'en tient pas compte dans l'étude des ondes sonores car il est pris en compte dans la pression au repos s'il y a lieu, il compense le gradient de pression.

c) Dans l'équation d'Euler, l'accélération convective, produit de deux termes du premier ordre, est du deuxième ordre. Elle est négligeable devant l'accélération locale, qui est du premier ordre. Plus précisément :

$$\begin{aligned} \left\| \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} \right\| &\sim \frac{U}{T} \\ \left\| (\vec{u} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \vec{u}) \right\| &\sim \frac{U^2}{L} \end{aligned}$$

donc :

$$\frac{\left\| (\vec{u} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \vec{u}) \right\|}{\left\| \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} \right\|} \sim \frac{U^2 T}{L U} = \frac{U}{L/T} = \frac{U}{c} \ll 1.$$

De plus, $\mu \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \mu_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t}$ à l'ordre un. L'équation d'Euler linéarisée dans le cadre de l'approximation des ondes sonores est donc :

$$\mu_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = - \overrightarrow{\text{grad}} p_1.$$

4. L'équation de conservation de la masse s'écrit : $\frac{\partial \mu}{\partial t} + \operatorname{div}(\vec{\mu} \vec{u}) = 0$. À l'ordre 1, elle s'écrit :

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial t} + \mu_0 \operatorname{div} \vec{u} = 0.$$

On dérive cette équation par rapport au temps, on permute les opérateurs portant sur les dérivées d'espace et ceux portant sur les dérivées temporelles et on utilise l'équation d'Euler linéarisée pour aboutir à l'équation :

$$\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial t^2} = \Delta p_1$$

5. a) Un développement limité au premier ordre de l'équation de comportement $\mu = \mu(P)$ donne :

$$\mu = \mu(P_0 + p_1) = \mu(P_0) + \left(\frac{d\mu}{dP} \right)_{p_1=0} p_1$$

donc :

$$\mu_1 = \left(\frac{d\mu}{dP} \right)_{p_1=0} p_1.$$

On remplace dans l'équation précédente pour montrer que la surpression p_1 vérifie l'équation de l'Alembert à trois dimensions :

$$\frac{\partial^2 p_1}{\partial t^2} = c^2 \Delta p_1$$

avec :

$$c = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{d\mu}{dP} \right)_{p_1=0}}}$$

b) i) La durée caractéristique τ_{diff} de la diffusion thermique sur une longueur L est donnée par : $\tau_{\text{diff}} = \frac{L^2}{D_{th}}$ où D_{th} est la diffusivité thermique du milieu.

La durée caractéristique τ_{onde} de variation sur la même distance L des grandeurs qui se propagent est : $\tau_{\text{onde}} = \frac{L}{c}$.

On choisit comme longueur L la longueur d'onde : $\frac{\tau_{\text{onde}}}{\tau_{\text{diff}}} = \frac{D_{th}}{c\lambda} = \frac{f D_{th}}{c^2} < 4 \cdot 10^{-6} \ll 1$ (les longueurs d'onde audibles sont comprises entre 1,7 cm à 17 m environ).

ii) La durée caractéristique de la diffusion thermique est beaucoup plus grande que la durée caractéristique de variation des grandeurs qui se propagent : l'évolution du fluide est adiabatique au passage de l'onde sonore.

D'autre part, le fluide est supposé parfait, les effets de la viscosité ont été négligés : les transformations subies par le fluide peuvent être considérées comme réversibles.

Le fluide subit donc des transformations adiabatiques réversibles, c'est-à-dire isentropiques :

$$\left(\frac{d\mu}{dP} \right)_{p_1=0} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{S, \text{repos}} = \mu_0 \chi_{so}$$

donc :

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \chi_{S0}}}$$

c) i) Le fluide est assimilé à un gaz parfait. Son évolution étant adiabatique réversible, l'équation qui la décrit est la loi de Laplace :

$$\frac{P}{\mu^\gamma} = \text{cste} \quad (11)$$

En différenciant le logarithme de l'équation (11), on obtient :

$$\frac{dP}{P} = \gamma \frac{d\mu}{\mu}$$

soit :

$$\left(\frac{dP}{d\mu} \right)_{p_1=0} = \frac{\mu_0}{\gamma P_0}$$

donc :

$$c = \sqrt{\frac{\gamma P_0}{\mu_0}} = \sqrt{\frac{\gamma R T_0}{M}}$$

ii) Dans le cas de l'air, à 20 °C, l'application numérique donne : $c = 343 \text{ m.s}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec les constatations expérimentales, ce qui valide *a posteriori* l'hypothèse d'échanges adiabatiques réversibles.

d) Deux micros distants de d recueillent le son émis par un haut parleur (fréquence f) sur l'axe de celui-ci. On visualise à l'oscillo les signaux des deux micros. On commence par prendre d très faible. La courbe donnant le déphasage $\Delta\varphi$ entre les deux signaux en fonction de d a pour équation : $\Delta\varphi = \frac{2\pi f d}{c}$. On trace $\Delta\varphi = f(1/d)$, on obtient une droite de pente $2\pi f/c$.

B. Propagation guidée dans une cavité infinie

1. Onde plane

a) Il faut que a et b soient \ll longueur d'onde.

b) Pour une onde plane progressive dans le sens des z croissants : $u(z, t) = f(t - z/c)$. L'équation d'Euler linéarisée permet d'obtenir la relation :

$$p_1(z, t) = \mu_0 c u(z, t)$$

Dans le cas d'une onde plane progressive dans le sens des z décroissants, $u(z, t) = g(t + z/c)$ et :

$$p_1(z, t) = -\mu_0 c u(z, t)$$

Dans le cas général, $u(z, t) = u_+(z, t) + u_-(z, t)$ où $u_+(z, t)$ est une onde plane progressive dans le sens des z croissants et $u_-(z, t)$ une onde plane progressive dans le sens des z décroissants. On a alors :

$$p_1(z, t) = \mu_0 c (u_+(z, t) - u_-(z, t))$$

2. Modes propres de la cavité

a) En remplaçant $p_1(M, t)$ par l'expression donnée dans l'équation de d'Alembert, on obtient, aux points où $X(x)Y(y)Z(z)$ ne s'annule pas :

$$\frac{X''(x)}{X(x)} + \frac{Y''(y)}{Y(y)} + \frac{Z''(z)}{Z(z)} = -\frac{\omega^2}{c^2}$$

Les variables x , y et z étant indépendantes, $\frac{X''(x)}{X(x)}$, $\frac{Y''(y)}{Y(y)}$ et $\frac{Z''(z)}{Z(z)}$ sont constants.

Sur les parois de la cavité, la vitesse particulière est tangente à celle-ci, les fonctions $X(x)$ et $Y(y)$ sont donc sinusoidales sinon leur dérivée ne peut pas s'annuler deux fois. Les constantes sont négatives et on a bien :

$$\begin{cases} \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X}{dx^2} = -k_x^2 \\ \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -k_y^2 \\ \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -k_z^2 \end{cases}$$

$$\text{avec } k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$$

b) Sur les parois de la cavité, la vitesse particulière est tangente à celle-ci, d'où : $X'(0) = X'(a) = 0$ et $Y'(0) = Y'(b) = 0$.

c) Compte tenu des conditions aux limites ci-dessus, $X(x) = \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$ et $Y(y) = \cos\left(\frac{m\pi y}{b}\right)$ où n et m sont deux entiers positifs ou nuls (donc $k_x = n\pi/a$ et $k_y = m\pi/b$).

En reportant dans l'équation de d'Alembert, on obtient :

$$\frac{Z''(z)}{Z(z)} = -\frac{\omega^2}{c^2} + \frac{n^2\pi^2}{a^2} + \frac{m^2\pi^2}{b^2} = -k_z^2$$

La solution est donc de la forme donnée par l'énoncé :

$$p_1(x, y, z, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} p_{n,m}(x, y, z, t)$$

avec :

$$p_{n,m}(x, y, z, t) = \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{m\pi y}{b}\right) \left(A_{n,m} \exp(j(\omega t - k_z z)) + B_{n,m} \exp(j(\omega t + k_z z)) \right)$$

où n et m sont deux entiers positifs ou nuls.

d) L'onde se propage dans la cavité si k_z a une partie réelle non nulle. Comme k_z^2 est réel, k_z est ou bien réel ou bien imaginaire pur. L'onde se propage dans la cavité si $k_z^2 > 0$ donc si $\omega > \omega_{c_{n,m}} = \pi c \sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}$ dans le cas où $(n, m) \neq (0, 0)$. La cavité se comporte comme un

filtre passe-haut de fréquence de coupure : $f_{c_{n,m}} = \frac{c}{2} \sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}$.

Si $(n, m) = (0, 0)$, l'onde est plane.

e) i) La relation $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$ s'écrit : $k_z^2 = \frac{\omega^2 - \omega_{c_{n,m}}^2}{c^2}$ ou encore $\frac{1}{\lambda_g^2} = \frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}$.

ii) La vitesse de groupe de l'onde est définie par $v_g = \frac{d\omega}{dk_z}$. De la relation : $k_z^2 = \frac{\omega^2 - \omega_{c_{n,m}}^2}{c^2}$,

on déduit : $c^2 k_z dk_z = \omega d\omega$, puis : $v_g = c^2 \frac{k_z}{\omega} = c \frac{\lambda}{\lambda_g}$. Comme $\lambda_g > \lambda$, on $v_g < c$: la célérité de sondes guidée est inférieure à la célérité des ondes se propageant à l'air libre.

f) Si $a < b$, la plus petite fréquence pouvant se propager correspond à $f_{c_{0,1}} = \frac{c}{2b}$. L'application numérique donne : $f_{c_{0,1}} \simeq 17$ kHz. Cette fréquence se situe à la limite supérieure des fréquences audibles. L'hypothèse selon laquelle l'onde est plane dans le tuyau est donc parfaitement justifiée.

g) La nouvelle fréquence de coupure est : $f_c \simeq 10$ kHz. Il peut donc y avoir des modes propres du tuyau sonore dans le domaine audible.

h) Pour le mode $(0, 0)$:

$$p_{0,0}(x, y, z, t) = A \exp(j(\omega t - k_z z)) + B \exp(j(\omega t + k_z z))$$

avec $k_z = \omega/c$.

i) i) Au niveau du récepteur, on observe deux modes, le troisième étant à peine visible. Ils ne se propagent pas à la même vitesse, donc arrivent à des instants différents à l'autre extrémité du tuyau. Enfin, le caractère dispersif de la propagation se voit dans le fait que le signal est déformé au cours de sa propagation.

ii) La durée de propagation des différents modes observée est :

- pour le premier : $\Delta t = 6,0$ ms ;
- pour le deuxième : $\Delta t = 7,2$ ms ;
- pour le troisième : $\Delta t = 8,1$ ms.

ce qui correspond à une vitesse de groupe :

- pour le premier : $v_g = 335$ m.s⁻¹ ;
- pour le deuxième : $v_g \simeq 280$ m.s⁻¹ ;
- pour le troisième : $v_g \simeq 250$ m.s⁻¹.

On vérifie bien que la vitesse de groupe est inférieure à la célérité des ondes sonores à l'air libre.

D'autre part, la longueur d'onde correspondant à la fréquence de coupure est d'autant plus petite que le mode est élevé, donc la longueur d'onde dans le guide est elle d'autant plus grande que le mode est élevé. Finalement, plus le mode est élevé, moins il se propage vite : les modes observés sont en ordre croissant.

C. Propagation dans une cavité de longueur finie. Impédance

1. Impédance caractéristique

$Su(z, t)$ est le débit volumique à travers une section droite du tuyau. Pour une onde plane progressive dans le sens des z croissants, $Z_c = \frac{\mu_0 c}{S}$.

2. Impédance acoustique

a) D'après les questions précédentes :

$$p_1(z, t) = A \exp(j(\omega t - k_z z)) + B \exp(j(\omega t + k_z z))$$

et :

$$u(z, t) = \frac{A}{\mu_0 c} \exp(j(\omega t - k_z z)) - \frac{B}{\mu_0 c} \exp(j(\omega t + k_z z))$$

d'où : $Z_0 = Z_c \frac{A+B}{A-B}$ et $Z_L = Z_c \frac{A \exp(-jk_z L) + B \exp(jk_z L)}{A \exp(-jk_z L) - B \exp(jk_z L)}$. L'expression de Z_L s'écrit aussi :

$$Z_L = Z_c \frac{(A+B) \cos(kL) - j(A-B) \sin(kL)}{(A-B) \cos(kL) - j(A+B) \sin(kL)} = \frac{Z_0 \cos(kL) - jZ_c \sin(kL)}{Z_c \cos(kL) - jZ_0 \sin(kL)}$$

Cette équation s'inverse en :

$$Z_0 = Z_c \frac{Z_L \cos(kL) + jZ_c \sin(kL)}{Z_c \cos(kL) + jZ_L \sin(kL)} \quad (12)$$

b) Quand Z_L tend vers l'infini, $Z_0 = -jZ_c \cotan(kL)$.

Quand Z_L tend vers zéro, $Z_0 = jZ_c \tan(kL)$.

3. Fréquences d'une flûte et d'une clarinette

Dans les deux cas, $Z_L = 0$ donc $Z_0 = jZ_c \tan(kL)$.

a) i) Pour une flûte, $Z_0 = 0$ d'où $\tan(kL) = 0$ soit $kL = n\pi$ où n est un entier positif. Les fréquences propres de la flûte sont donc :

$$f_n = n \frac{c}{2L} \quad \text{où } n \in \mathbb{N}^*$$

ii) Pour la clarinette Z_0 est infinie. ce qui donne : $kL = -\frac{\pi}{2} + n\pi$ où n est un entier positif (on choisit $-\pi/2$ pour numérotter les fréquences propres de la même façon pour les deux instruments). Les fréquences propres de la clarinette sont donc :

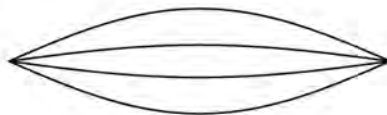
$$f_n = -\frac{c}{4L} + n \frac{c}{2L} \quad \text{où } n \in \mathbb{N}^*$$

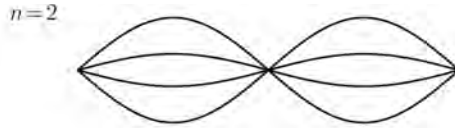
iii) L'onde est stationnaire à l'intérieur du tuyau. La surpression en $z = 0$ est nulle pour la flûte (nœud), maximale pour la clarinette (ventre). En $z = L$, elle est nulle pour les deux instruments.

iv) Suppression à l'intérieur des tuyaux :

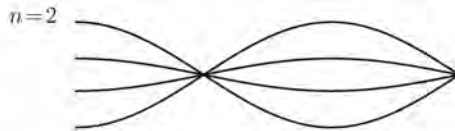
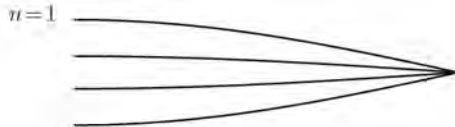
- Flûte :

$n=1$





• Clarinette :



v) En ouvrant le trou de registre situé au tiers de la longueur de la clarinette, on impose un nœud de surpression en ce point : on interdit donc tous les modes qui ne possèdent pas ce nœud, en particulier le fondamental. La première fréquence émise est donc l'harmonique 1, de fréquence 3 fois plus élevée que celle du fondamental.

b) $L = c/2f \simeq 52 \text{ cm}$.

c) À longueur égale la clarinette joue un octave plus bas que la flûte (fréquence fondamentale deux fois plus faible). Le son émis par une flûte possède tous les harmoniques du fondamental alors que celui émis par la clarinette ne possède que les harmoniques impairs.

d) Quand la température augmente, la célérité du son augmente (c est proportionnelle à \sqrt{T}) donc les fréquences propres d'un instrument à vent augmentent.

Pour un instrument à corde, $c = \sqrt{T_0/\mu}$ ne varie pas quand la température augmente mais la longueur de la corde augmente légèrement (la corde se dilate). Les fréquences propres, proportionnelles à $c/2L$ diminuent.

4. Prise en compte de l'impédance de rayonnement

a) La puissance sonore transmise à l'extrémité de l'instrument est $\mathcal{P} = p_1(L, t)u_1(L, t)S = 0$ car il y a un nœud de surpression en $z = L$.

b) La surpression $p_1(r, t)$ vérifie l'équation :

$$\frac{\partial^2 p_1}{\partial t^2} = c^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (rp_1)}{\partial r^2}$$

La fonction rp_1 est solution de :

$$\frac{\partial^2 (rp_1)}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 (rp_1)}{\partial r^2}$$

qui est une équation de d'Alembert à une dimension. On en déduit la forme générale de la surpression :

$$p_1(r, t) = \underbrace{\frac{f\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}}_{\text{onde sphérique divergente}} + \underbrace{\frac{g\left(t + \frac{r}{c}\right)}{r}}_{\text{onde sphérique convergente}}$$

c) La surpression est : $p_1(r, t) = \frac{A}{r} \exp(j(\omega t - kr))$

L'équation d'Euler linéarisée, $\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial p_1}{\partial r}$, permet de déterminer la vitesse particulière :

$$\underline{u}(r, t) = \frac{A}{\mu_0 c r} \left(1 - \frac{j}{kr}\right) \exp(j(\omega t - kr)) \underline{e}_r$$

L'impédance acoustique en $r = a$ est :

$$\underline{Z}_a = \frac{p_1(a, t)}{2\pi a^2 \underline{u}(a, t)} = \frac{\mu_0 c}{2\pi a^2} \frac{1}{1 - \frac{j}{ka}}$$

d) La puissance moyenne rayonnée vers l'extérieur est (en posant $S = 2\pi a^2$) :

$$\mathcal{P} = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(p_1(a, t) \underline{u}^*(a, t) S) = \frac{|A|^2 \pi}{\mu_0 c}$$

Dans ce modèle, elle est non nulle.

e) Si $ka \ll 1$, c'est-à-dire si $a \ll \lambda$, $\underline{Z}_a \simeq i \frac{\mu_0 c}{2\pi a^2} ka$. Elle est imaginaire pure donc dans cette limite, la puissance rayonnée est nulle (la vitesse particulière et la surpression sont en quadrature).

Il faut pousser le développement limité à l'ordre 2, on obtient alors : $\underline{Z}_a \simeq \frac{\mu_0 c}{2\pi a^2} ((ka)^2 + ika)$.

5. Application au son émis par une flûte.

a) Avec les résultats précédents, on obtient :

$$Z_0 = Z_c \frac{Z_r \cos(kL) + jZ_c \sin(kL)}{Z_c \cos(kL) + jZ_r \sin(kL)} = Z_c \frac{R + jX + j \tan(kL)}{1 + j(R + jX) \tan(kL)}$$

R est négligeable devant X et au dénominateur, le terme prépondérant est 1. Il reste :

$$Z_0 \simeq jZ_c (X + \tan(kL))$$

b) En $z = 0$, l'impédance est nulle donc $\tan(kL) = -X = -\alpha ka$.

c) On trace les courbes $x \mapsto \tan(x)$ et $x \mapsto -\alpha a/L$ sur le même graphique et on cherche leur intersection. Or $\alpha a/L$ est petit ($\tan(kL) \ll 1$) : ces intersections sont légèrement avant les zéros de la fonction tangente. Les fréquences propres sont bien légèrement inférieures à celle que l'on obtient en considérant $Z_L = 0$.

On a donc : $kL = n\pi - \varepsilon_n$ où $\varepsilon_n \ll 1$ avec $\varepsilon_n > 0$. Alors : $\tan(kL) = -\tan\varepsilon_n \simeq -\varepsilon_n = kL - n\pi$. Les valeurs de k vérifient donc : $k(L + \alpha a) = n\pi$. On est ramené à l'étude d'un tuyau idéal de longueur $L + \Delta$ où $\Delta \simeq \alpha a$.

Quatrième partie

Restitution du son - Haut-parleur

A. Équations du mouvement

1. La bobine est alimentée par un générateur. Ce générateur fait donc passer un courant dans le circuit. La bobine, parcourue par un courant et plongée dans le champ magnétique créé par l'aimant, est soumise aux forces de Laplace. Elle est mise en mouvement. Elle engendre alors une onde sonore par déplacement de l'air au voisinage de la membrane mobile.

Mais le circuit mobile se trouve dans un champ magnétique permanent. Il est donc siège d'un phénomène d'induction : une force électromotrice induite $\varepsilon(t)$ apparaît qui s'oppose à $E(t)$.

L'énergie électrique fournie par le générateur est transformée en énergie mécanique.

2. L'équipage mobile est soumis :

- à son poids ;
- à la tension du ressort équivalent ;
- à la force de frottement de l'air ;
- à la force de Laplace.

La résultante des forces de Laplace sur la bobine est :

$$\begin{aligned} \vec{F}_{\text{Lap}} &= \oint_{\text{bobine}} i(t) d\vec{l} \wedge \vec{B} \\ &= \oint_{\text{bobine}} i(t) (d\vec{l} \vec{e}_\theta) \wedge (B \vec{e}_r) \\ &= \oint_{\text{bobine}} i(t) B dl (-\vec{e}_x) \\ &= -i(t) 2\pi N a B \vec{e}_x \end{aligned}$$

Le théorème de la résultante cinétique projeté sur l'axe Ox donne :

$$m \frac{dv}{dt} = -kx(t) - f v(t) - 2\pi N a B i(t) \quad (13)$$

avec $v(t) = \frac{dx}{dt}$.

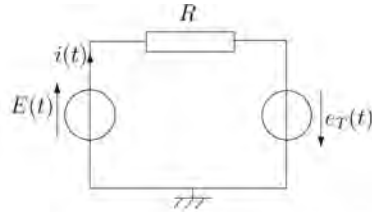
3. La force électromotrice induite par le mouvement du haut parleur dans le champ \vec{B} est égale à :

$$\varepsilon(t) = \oint_{\text{bobine}} \left(\vec{v} \wedge \vec{B} \right) \cdot d\vec{l} = \oint_{\text{bobine}} (v \vec{e}_x \wedge B \vec{e}_r) \cdot (dl \vec{e}_\theta) = v(t) B \times N \times 2\pi a$$

On a donc :

$$e(t) = 2\pi NaBv(t)$$

L'ensemble du circuit mobile possède une résistance électrique R et une inductance propre L . Le schéma électrique équivalent est donc :



où e_T est la force électromotrice induite totale, somme de la force électromotrice induite par le champ extérieur, e , et de la force électromotrice autoinduite : $e_T(t) = 2\pi NaBv(t) - L \frac{di}{dt}$.

L'équation électrique est :

$$E(t) = Ri(t) + L \frac{di}{dt} - 2\pi NaBv(t) \quad (14)$$

B. Impédance du haut-parleur

1. a) Les équations électrique (14) et mécanique (13) s'écrivent en notations complexes :

$$\begin{cases} U_{\bar{0}} = (R + jL\omega)\underline{I} - 2\pi NaB\underline{V} \\ j m \omega \underline{V} = -\frac{k}{j\omega} \underline{V} - f \underline{V} - 2\pi NaB \underline{I} \end{cases}$$

Après avoir éliminé \underline{V} entre les deux équations, on obtient :

$$\left(R + jL\omega + \frac{1}{\frac{f}{(2\pi NaB)^2} + \frac{j m \omega}{(2\pi NaB)^2} + \frac{k}{j(2\pi NaB)^2 \omega}} \right) \underline{I} = E_0$$

On voit apparaître l'impédance \underline{Z} du circuit sous la forme $\underline{Z} = \underline{Z}_{el} + \underline{Z}_m$ où :

$$\underline{Z}_{el} = R + jL\omega \quad \text{et} \quad \underline{Z}_m = \frac{1}{\underline{Y}_m}$$

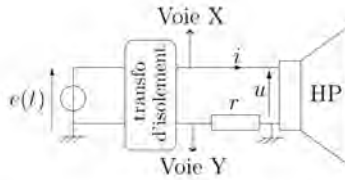
avec :

$$\underline{Y}_m = \frac{f}{(2\pi NaB)^2} + \frac{j m \omega}{(2\pi NaB)^2} + \frac{k}{j(2\pi NaB)^2 \omega} = \frac{1}{R_m} + jC_m \omega + \frac{1}{jL_m \omega}$$

ce qui correspond bien au schéma équivalent proposé dans l'énoncé.

b) $R_m = \frac{(2\pi NaB)^2}{f} = 7,8 \, \Omega$, $C_m = \frac{m}{(2\pi NaB)^2} = 7,3 \cdot 10^{-4} \, \text{F}$ et $L_m = \frac{(2\pi NaB)^2}{k} = 4,4 \, \text{mH}$.

2.



Le circuit est alimenté par un signal sinusoïdal $e(t)$. Sur la voie X de l'oscillo, on recueille une tension image de l'intensité ($X = -ri(t)$), sur la voie Y la tension $u(t)$. En faisant varier la fréquence du signal d'entrée et en mesurant pour chaque fréquence l'amplitude des deux tensions X et Y et le déphasage entre elles, on a accès à l'impédance du haut-parleur en fonction de la fréquence.

Si le GBF est à masse flottante, le transformateur d'isolement est inutile.

3. a)
$$R_T = R + \frac{R_m}{1 + R_m^2 \left(C_m \omega - \frac{1}{L_m \omega} \right)^2} \text{ et } X_T = L\omega - \frac{R_m \left(C_m \omega - \frac{1}{L_m \omega} \right)}{1 + R_m^2 \left(C_m \omega - \frac{1}{L_m \omega} \right)^2}$$

b) Quand $\omega \rightarrow 0$, l'impédance tend vers R , ce que l'on observe bien sur les courbes. De même, en très haute fréquence, R_T tend vers R et X_T vers l'infini.

On observe une résonance de R_T pour $\omega = \omega_0 = 1/\sqrt{L_m C_m}$, ce qui tout à fait en accord avec l'expression littérale de R_T .

Si on cherche les valeurs de ω pour lesquelles X_T s'annule, on trouve une première valeur très proche de ω_0 (compte tenu des valeurs numériques) puis une seconde valeur, pour $\omega \simeq 4\omega_0$.

C. Rendement énergétique

1. L'énergie mécanique du haut-parleur est composée d'un terme d'énergie cinétique et d'un terme d'énergie potentielle élastique :

$$E_m = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2$$

L'énergie magnétique de la bobine est :

$$E_L = \frac{1}{2}Li^2$$

Le bilan énergétique du dispositif s'obtient (par exemple) en multipliant l'équation électrique (14) par $i(t)dt$ et l'équation mécanique (13) par $v(t)dt$:

$$E(t)i(t)dt = Ri^2(t)dt + L \frac{di}{dt}i(t)dt - lBv(t)i(t)dt$$

et

$$m \frac{dv}{dt}v(t)dt = -kx(t)v(t)dt - f v^2(t)dt - lBi(t)v(t)dt$$

On en déduit :

$$\underbrace{E(t)i dt}_{\delta E_G} = \underbrace{Ri^2 dt}_{\mathcal{P}_J dt} + \underbrace{L \frac{di}{dt} dt}_{dE_L} + \underbrace{m \frac{dv}{dt} v dt}_{dE_c} + \underbrace{kxv dt}_{dE_p} + \underbrace{fv^2 dt}_{\mathcal{P}_{\text{frott}} dt}$$

où :

- $\delta E_G = E(t)i(t)dt$ est l'énergie fournie par le générateur entre t et $t + dt$;
- $\mathcal{P}_J = Ri^2(t)$ est la puissance dissipée par effet Joule ;
- $E_L(t) = \frac{1}{2}Li^2(t)$ est l'énergie magnétique de la bobine à l'instant t ;
- $E_c(t) = \frac{1}{2}mv^2(t)$ est l'énergie cinétique de l'équipage mobile à l'instant t ;
- $E_p(t) = \frac{1}{2}kx^2(t)$ est l'énergie potentielle élastique à l'instant t ;
- $\mathcal{P}_{\text{frott}} = -fv^2(t)$ est la puissance de la force de frottement.

L'énergie fournie par le générateur est en partie stockée sous forme magnétique, cinétique et potentielle dans le dispositif et en partie dissipée par effet Joule et par la force de frottement.

2. Ni la puissance des forces de Laplace ni celle de la force électromotrice induite n'apparaissent dans le bilan énergétique global. Le couplage électromécanique est parfait. La puissance des forces de Laplace et celle de la force électromotrice induite se compensent exactement.

Le champ magnétique permet la conversion de puissance électrique en puissance mécanique.

3. a) Le bilan énergétique : $E(t)i(t) = \frac{dE_m}{dt} + \frac{dE_L}{dt} + Ri^2(t) + fv^2(t)$ s'écrit en valeur moyenne :

$$\langle E\dot{i} \rangle = 0 + 0 + \langle Ri^2 \rangle + \langle fv^2 \rangle$$

En effet, l'énergie mécanique et l'énergie magnétique sont périodique, de période $T/2$, la valeur moyenne de leur dérivée est nulle.

La puissance fournie par le générateur est en partie dissipée par effet Joule, en partie transmise à l'onde sonore (puissance dissipée par frottements).

b) Le rendement énergétique du haut-parleur donc être défini de la façon suivante :

$$\eta = \frac{\langle fv^2 \rangle}{\langle Ri^2 \rangle + \langle fv^2 \rangle}. \text{ En fonction des résistances, on trouve : } \eta = \frac{R_m}{R_T} = \frac{R_T - R}{R_T}.$$

c) Le rendement est maximum pour la valeur de ω qui rend R_T maximal, c'est-à-dire pour $\omega = \omega_0 = 558 \text{ rad.s}^{-1}$ pour le haut-parleur étudié. Cette valeur correspond bien à ce que l'on observe sur la figure ($\log(\omega_0) \simeq 2,7$). La fréquence de résonance de ce haut-parleur est de 89 Hz.

Le haut-parleur est intéressant dans une gamme de fréquence où la puissance acoustique qu'il délivre est à peu près indépendante de la fréquence. Les enceintes acoustiques sont équipées de plusieurs haut-parleurs de fréquence de résonance différentes pour couvrir de manière efficace tout le spectre audible.

D. Onde acoustique rayonnée

1. Pour une onde plane progressive, $p_1 = \mu_0 c u$. D'autre part, au niveau de la membrane, la vitesse du haut-parleur est égale à celle de l'onde sonore, d'où : $\vec{F} = -\mu_0 c S \vec{v}$ où $f = \mu_0 c S$.

Avec les valeurs numériques précédentes : $S \simeq 15 \text{ cm}^2$. Cette valeur semble raisonnable.

2. a) Il faut que la taille de la membrane soit faible devant la longueur d'onde des ondes de déformation de la membrane.

b) On intègre l'expression donnée sur toute la surface de la membrane du haut-parleur :

$$\underline{p}(0, 0, x) = \int_0^a \frac{j\omega\mu_0v_0}{2\pi\sqrt{r^2+x^2}} \exp j\left(\omega\left(t - \frac{\sqrt{r^2+x^2}}{c}\right)\right) 2\pi r dr$$

On fait le changement de variable : $\xi = \sqrt{r^2+x^2}$:

$$\begin{aligned} \underline{p}(0, 0, x) &= \int_0^{\sqrt{a^2+x^2}} \frac{j\omega\mu_0v_0}{2} \exp j\left(\omega\left(t - \frac{\xi}{c}\right)\right) d\xi \\ &= \mu_0cv_0 \left(\exp(-jkx) - \exp(-jk\sqrt{a^2+x^2}) \right) \end{aligned}$$

où $k = \omega/c$.

c) i) Le module de la surpression en un point de l'axe est :

$$|\underline{p}(0, 0, x)| = 2\mu_0cv_0 \left(1 - \cos(k\sqrt{a^2+x^2} - kx) \right)$$

Il est maximal pour x tel que :

$$\sqrt{a^2+x^2} - x = (2n+1)\frac{\lambda}{2}$$

et minimal pour x tel que :

$$\sqrt{a^2+x^2} - x = n\lambda$$

Après quelques calculs, on obtient :

- maxima : $x_n = \left(n + \frac{1}{2}\lambda\right) \left(\left(\frac{a}{(n+1/2)\lambda}\right)^2 - 1 \right)$
- minima : $x_m = m\lambda \left(\left(\frac{a}{m\lambda}\right)^2 - 1 \right)$

ii) il n'y a pas d'extremum de surpression sur l'axe si $a < \lambda/2$. Pour un haut-parleur émettant un son de fréquence 500 Hz par exemple, $\lambda \simeq 70 \text{ cm}$ d'où $a < 35 \text{ cm}$ ce qui vérifié dans la pratique.

d) Loin du haut-parleur, $\underline{p}(M, t) \simeq \mu_0cv_0j \frac{ka^2}{2x} \exp j(\omega t - kx)$. C'est une onde sphérique : loin du haut-parleur, celui-ci est vu comme une source ponctuelle émettant une onde sphérique.

e) Au niveau du haut-parleur (en $x = 0$), $\underline{p}(M, t) = 2j\mu_0cv_0 \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \exp j(\omega t - ka/2)$, son module est : $|\underline{p}(M, t)| = 2\mu_0cv_0 \sin\left(\frac{ka}{2}\right)$. Près du haut-parleur, l'onde n'est plus du tout sphérique (elles serait alors infinie).

Agrégation de sciences physiques

Concours externe

OPTION A : PHYSIQUE

Composition de chimie ♦ Session : 2009

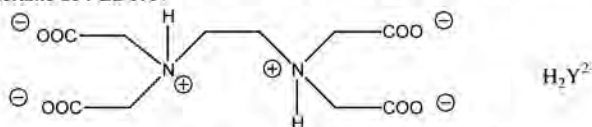
Silicium : de l'âge de pierre aux nanotechnologies

Partie A : Zéolithe et catalyse

A.1- Dosage de l'aluminium dans la faujasite

A.1.1- L'élément Si a été éliminé. SiO₂ reste insoluble dans l'acide nitrique, contrairement aux oxydes d'aluminium Al₂O₃ et de sodium Na₂O qui passent en solution.

A.1.2- Les 4 premiers pKa de l'EDTA correspondent aux fonctions acides carboxyliques de l'EDTA, les 2 derniers pKa aux fonctions amines. À pH = 4,5, les fonctions carboxyliques sont donc sous la forme carboxylate et les fonctions amines sous la forme ammonium. D'où la forme prépondérante de l'EDTA :



A.1.3- $Al^{3+} + 3 OH^- = Al(OH)_3$ $K_{s(Al(OH)_3)} = (Al^{3+})(OH^-)^3$

$$pH = -\log(H^+)$$

$$pH = -\log\left(\frac{Ke}{OH^-}\right)$$

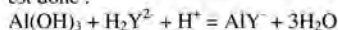
$$pH = -\log Ke (Al^{3+})^{\frac{1}{3}} K_{s(Al(OH)_3)}^{-\frac{1}{3}}$$

$$pH = pKe - \frac{1}{3} \log(Al^{3+}) - \frac{pK_{s(Al(OH)_3)}}{3}$$

$$AN: pH = 14 + \frac{2}{3} - \frac{32}{3} = 4$$

Le pH de début de précipitation d'une solution d'aluminium de concentration 10⁻² mol.L⁻¹ est 4.

A.1.4- À pH = 4,5, Al³⁺ est sous forme Al(OH)₃ et l'EDTA sous forme H₂Y²⁻. La réaction qui a lieu est donc :



En présence d'EDTA on n'a donc pas de précipité de Al(OH)₃. Les H⁺ de l'équation de réaction sont fournis par le tampon.

A.1.5- $K = \frac{(AlY^-)}{(H_2Y^{2-})(H^+)}$

$$K = \frac{(AlY^-)(Y^{4-})(H^+)^2(Al^{3+})(OH^-)^3}{(Al^{3+})(Y^{4-})(H_2Y^{2-})(H^+)^3(OH^-)^3} = \frac{Ks_{(Al(OH)_3)}Ka_5Ka_6}{KdKe^3}$$

AN : $K = \frac{10^{-32}10^{-6,2}10^{-10,2}}{10^{-16,1}10^{-3*14}} = 10^{9,7}$ Réaction thermodynamiquement favorable.

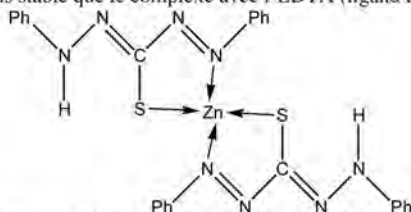
A.1.6- La composition qualitative de la solution dans l'erenmeyer avant ajout d'ions Zn^{2+} est EDTA libre, AlY^- , Na^+ , dithizone, éthanol, eau et tampon.

A.1.7- Réaction chimique de dosage : $Zn^{2+} + H_2Y^{2-} = ZnY^{2-} + 2 H^+$

$$K = \frac{(ZnY^{2-})(H^+)^2}{(H_2Y^{2-})(Zn^{2+})} = \frac{Ka_5Ka_6}{Kd_{(ZnY^{2-})}} \text{ soit } K = \frac{10^{-16,4}}{10^{-16,3}} = 10^{-0,1}$$

La réaction précédente est thermodynamiquement peu favorable, mais le tampon neutralise ensuite les protons libérés par cette réaction, ce qui déplace l'équilibre précédent.

A.1.8- La dithizone (ligand bidenté) forme un complexe avec le zinc de couleur rouge $Zn(Dz)_2$. Ce complexe est moins stable que le complexe avec l'EDTA (ligand tridenté) :



La réaction de complexation de la dithizone par le zinc a donc lieu après consommation totale de l'EDTA. La dithizone joue donc le rôle d'indicateur de fin de réaction de complexation.

A.1.9- On écrit la conservation de l'EDTA, compte-tenu de la stœchiométrie 1:1 des réactions de complexation par l'EDTA

$$n_{EDTA} = n_{Zn^{2+} \text{ ajoutés}} + n_{Al^{3+} \text{ présents}}$$

$$\text{Donc } n_{Al^{3+} \text{ présents}} = n_{EDTA} - n_{Zn^{2+} \text{ ajoutés}} = c_{EDTA}V_{EDTA} - c_{Zn}V_{Zn}$$

Donc dans la fiole jaugée A, la concentration en ions aluminium est :

$$c_{Al^{3+} \text{ présents}} = \frac{c_{EDTA}V_{EDTA} - c_{Zn}V_{Zn}}{V_{\text{prélèvement}}}$$

AN : $c_{Al^{3+} \text{ présents}} = \frac{20 \cdot 10^{-3} - 50 \cdot 10^{-3} - 5,7 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

A.1.10- La masse d'aluminium présente dans les 1 g de faujasite est donc :

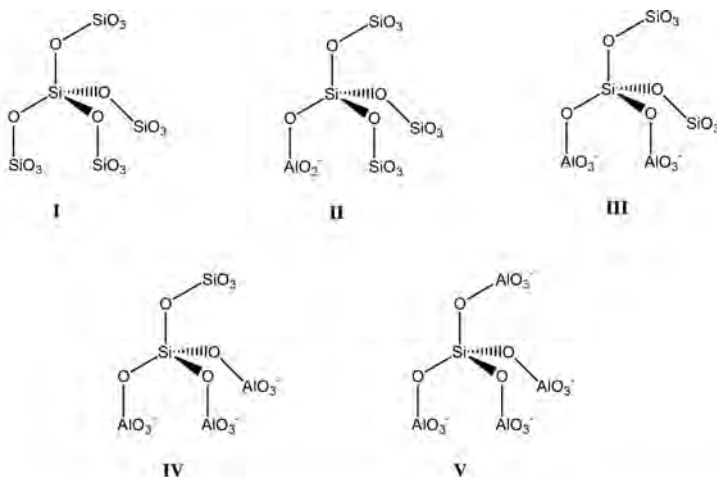
$$m_{Al} = c_{Al^{3+}} V_{Al^{3+}} \cdot M_{Al}$$

AN : $m_{Al} = 4,3 \cdot 10^{-2} \cdot 100 \cdot 10^{-3} \cdot 26,98 = 0,116 \text{ g}$

La faujasite contient donc 11,6% en masse d'aluminium.

A.2- Détermination du ratio Si/Al dans la faujasite par RMN

A.2.1- Cinq environnements différents peuvent être envisagés pour le silicium :

**A.2.2.-**

A.2.2.a-
$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0} 10^6 \text{ ppm}$$
 où ν est la fréquence de résonance du proton considéré, ν_0 la

fréquence de la porteuse sur le spectromètre utilisé et ν_{ref} la fréquence de résonance des protons du signal pour référence (souvent en chimie le tétraméthylsilane, TMS). Ce paramètre δ , contrairement à la fréquence de résonance ν , est indépendant du spectromètre utilisé pour la mesure et est donc propre à la substance considérée.

A.2.2.b- $\chi(\text{F}) > \chi(\text{Cl}) > \chi(\text{Br}) > \chi(\text{I})$. On constate que le déplacement chimique du proton augmente avec l'électronégativité de l'halogène géminal. En d'autres termes la constante d'écran, qui varie en sens inverse du déplacement chimique ($\delta \propto B_0(1 - \sigma)$), diminue lorsque l'électronégativité de l'halogène géminal augmente, à savoir lorsque la densité électronique sur l'atome d'hydrogène considéré est affaiblie ; résultat intuitivement conforme.

A.2.2.c- $\chi(\text{Si}) > \chi(\text{Al})$. Donc la substitution d'un atome de Si par un atome de Al dans l'environnement d'un atome de silicium donné aura tendance à diminuer le déplacement chimique du silicium.

A.2.2.d- D'après ce qui précède, on aura donc : $\delta_{\text{Si}}(\text{I}) > \delta_{\text{Si}}(\text{II}) > \delta_{\text{Si}}(\text{III}) > \delta_{\text{Si}}(\text{IV}) > \delta_{\text{Si}}(\text{V})$, On en déduit que le silicium de type V se trouve à gauche du spectre vers 85 ppm et que le silicium de type I se trouve à droite du spectre vers 110 ppm.

A.2.2.e- Chacun des 5 pics correspond à un des types de Si établis à la question **A.2.1**,

$\delta(^{29}\text{Si})$ (ppm)	Type d'environnement
84,7	V
89,0	IV
94,5	III
99,5	II
104,5	I

A.2.2.f- Dans la faujasite (spectre **B**), le silicium est majoritairement dans un environnement de type III : 1Si entouré de 2Si et 2Al. Dans l'aluminosilicate correspondant au spectre **A**, il est majoritairement dans un environnement de type I ou II : 1 Si entouré de 3 (ou 4) Si et 0 (ou 1) Al. Dans l'aluminosilicate correspondant au spectre **C**, il

est majoritairement dans un environnement de type IV ou V : 1 Si entouré de 3 (ou 4) Al et 0 (ou 1) Al. La faujasite a donc un rapport Si/Al plus faible que l'aluminosilicate du spectre A et plus élevé que l'aluminosilicate du spectre C.

A.2.2.g- C'est un effet du second ordre, à savoir les voisins de l'atome de Si central considéré, non pas à 2 liaisons, mais à 4 liaisons.

A.2.3-

A.2.3.a- Chaque type de site (I à V) considéré contient 1 atome de Si central. L'intégrale pour chacun des signaux est donc directement proportionnelle à la quantité de chacun des sites. Le nombre total d'atomes de Si (n_{Si}) dans l'échantillon d'aluminosilicate est

donc proportionnel à $\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}$, où $I_{Si(nAl)}$ est l'intégrale du signal correspondant au site Si(nAl) formé de l'atome de Si central et de (4-n) atomes de Si et n atomes de Al périphériques.

Puisque la loi de Lowenstein stipule que deux tétraèdres AlO_4^- ne peuvent être contigus, chaque atome de Al a 4 atomes de Si comme premier voisin ou autrement dit chaque atome de Al compte pour $\frac{1}{4}$ (il est partagé entre 4 Si). Donc pour chaque site Si(nAl), l'aluminium compte pour $n/4$ au total. Le nombre total d'atomes de Al

(n_{Al}) dans l'échantillon d'aluminosilicate est donc proportionnel à $\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I_{Si(nAl)}$.

$$\text{D'où le rapport Si/Al : } \frac{Si}{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I_{Si(nAl)}}$$

A.2.3.b- Dans la faujasite : $\frac{Si}{Al} = \frac{0,3 + 3,12 + 7,53 + 4,68 + 0,80}{0,3 + \left(\frac{3}{4} * 3,12\right) + \left(\frac{2}{4} * 7,53\right) + \left(\frac{1}{4} * 4,68\right)} = 2,17$. Ce rapport

est une grandeur molaire.

Pour avoir le pourcentage massique de silicium dans la faujasite, il suffit de déterminer la masse de silicium dans 1 g de faujasite.

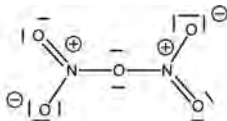
$m_{Si} = n_{Al} \frac{Si}{Al} M_{Si}$ où n_{Al} a été déterminé à la question **A.1.10**.

AN : $m_{Si} = 4,3 \cdot 10^{-2} * 100 \cdot 10^{-3} * 2,17 * 28,09 = 0,2621$

Donc la faujasite contient 26,21% en masse de Si.

A.3- Activité catalytique de la faujasite

A.3.1- Formule de Lewis du pentoxyde de diazote N_2O_5 :



A.3.2-

A.3.2.a- On peut suivre l'absorbance en fonction du temps du 1-chloro-2-nitrobenzène d'une part et du produit formé d'autre part en spectrophotométrie UV. Pour chacun des constituants, l'absorbance est proportionnelle à la concentration en espèce. Cette propriété est liée aux transitions $\pi-\pi^*$ possibles des électrons des cycles aromatiques, transitions qui ont lieu à une longueur d'onde généralement d'environ

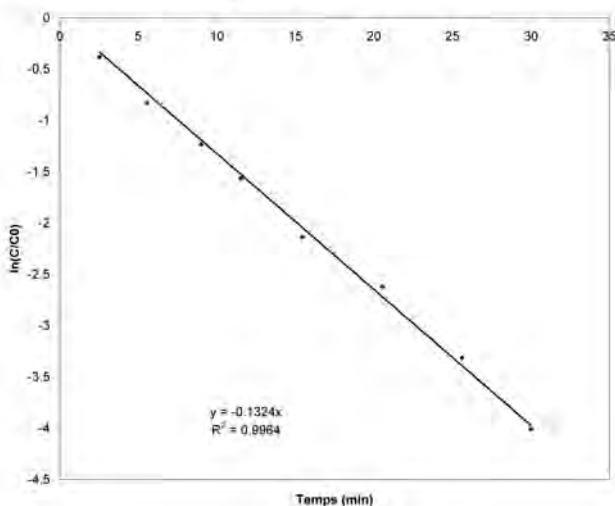
254 nm et qui sont à l'origine de l'absorption UV du 1-chloro-2-nitrobenzène. Le produit de réaction est un noyau aromatique différemment substitué du réactif et le maximum d'absorbance se trouve déplacé (effet bathochrome). Un suivi de la réaction au maximum d'absorption peut être mené comme pour le réactif. D'autres méthodes sont envisageables : titration sur des échantillons ayant subi un blocage cinétique par abaissement de la température par exemple, suivi par spectroscopie infrarouge pour un nombre d'onde correspondant à la vibration $\nu_{C=C}$...

A.3.2.b- Si la cinétique est d'ordre 1 par rapport au 1-chloro-2-nitrobenzène, vu que l'on opère en très large excès de N_2O_5 , on peut écrire :

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC \quad \text{où } C \text{ est la concentration en 1-chloro-2-nitrobenzène}$$

$$\text{Par intégration, } \ln \frac{C}{C_0} = -kt$$

Il suffit donc de tracer $\ln \frac{C}{C_0}$ en fonction de t et vérifier que l'on obtient une droite :



A.3.2.c- On détermine la constante de vitesse par la pente de la courbe précédente : $k = 0,13 \text{ min}^{-1}$, soit encore $k = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

A.3.2.d- Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est tel que $C = \frac{C_0}{2}$. Donc $-\ln 2 = -kt_{1/2}$, soit

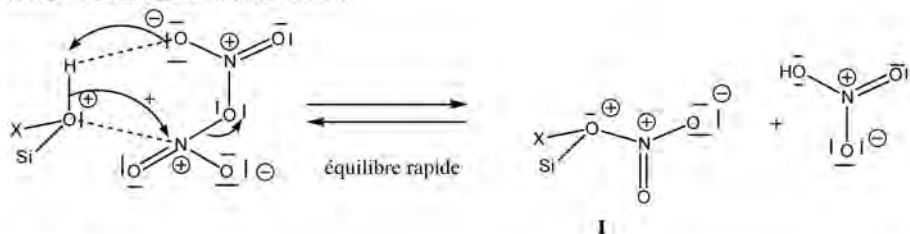
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$\text{AN : } t_{1/2} = 5,33 \text{ min}$$

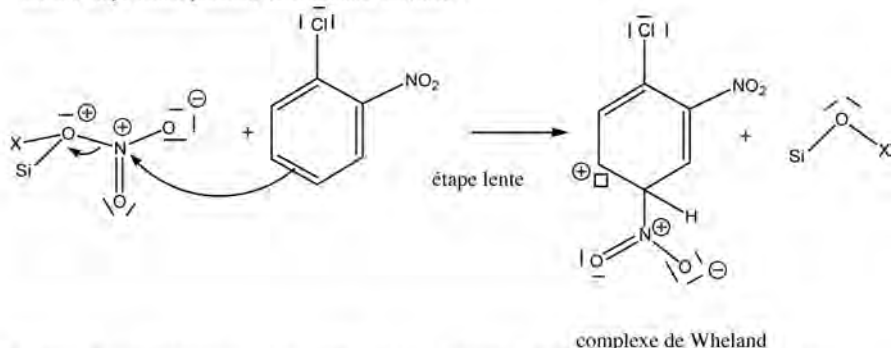
A.3.3-

A.3.3.a- Le rapport k/m est constant et vaut $14,3 \text{ s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

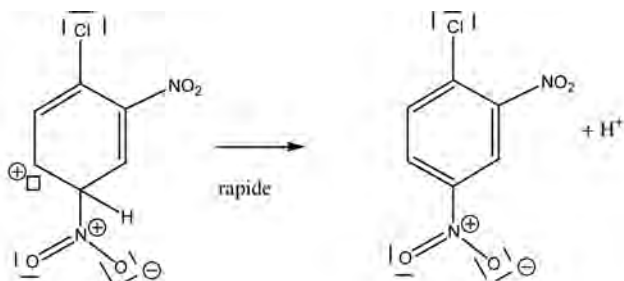
A.3.3.b- La constance du rapport k/m laisse supposer l'existence d'un site actif précis de la faujasite, comme lieu de la réaction catalytique. La cinétique de l'étape limitante dépend donc de la concentration en ce site actif et en 1-chloro-2-nitrobenzène. On peut donc imaginer cette étape comme une interaction bimoléculaire entre le site catalytique de la faujasite et le substrat 1-chloro-2-nitrobenzène.

A.3.4- Formation de l'intermédiaire :

A.3.5- L'intermédiaire **I** ci-dessus correspond au site catalytique de nitration de la question **A.3.3.b**. L'électrophilie de l'azote est renforcée dans **I** en comparaison de N_2O_5 . On peut alors imaginer la formation d'un intermédiaire de type Wheland, après passage par un complexe π selon l'étape cinétiquement déterminante suivante :

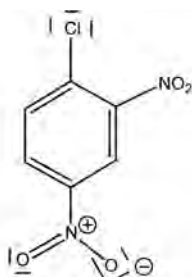


Plusieurs formes mésomères sont possibles pour l'intermédiaire de Wheland, seule l'une d'entre elles est représentée ici. L'étape de retour à l'aromaticité est très rapide et cinétiquement non limitante.



complexe de Wheland

A.3.6- On applique les règles de Holleman. Le substituant chloro a un effet $-I$, $+M$, il est globalement donneur et ortho/para-orienteur. Le substituant nitro a un effet $-I$, $-M$, il est globalement accepteur et méta-orienteur. Le produit majoritaire est donc (pour des raisons stériques en plus des arguments précédents) :



A.3.7- Le substituant chloro est désactivant, le substituant nitro est désactivant, La polynitration est donc défavorable (contrôle cinétique).

Partie B : Production de silicium pour la fabrication de cellules solaires photovoltaïques

B.1- Obtention du silicium de qualité métallurgique (Si-MG)

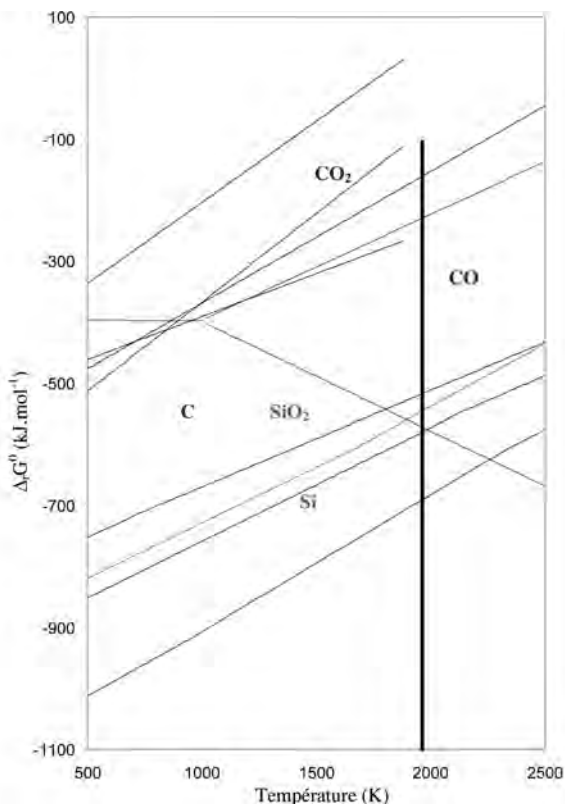


Figure 3 : Diagramme d'Ellingham de quelques oxydes

B.1.1- Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont supposés indépendants de la température.

B.1.2- Les ruptures de pente marquent le changement de la valeur de $\Delta_r H^0$ mais surtout de $\Delta_r S^0$ suite à un changement d'état physique de l'un des constituants (métal ou oxyde). Dans le cas du titane, à 1948 K, le titane se liquéfie, conduisant à une augmentation de l'entropie des réactifs et donc à une diminution de l'entropie de réaction. La pente $-\Delta_r S^0$ est donc plus importante au delà de 1948 K qu'en deçà. A 2128 K, pour des raisons tout à fait symétriques, c'est l'inverse : on assiste à une diminution de la pente.

Les expressions ci-dessous permettent une rationalisation quantitative des résultats qualitatifs précédents :

$$T < 1948 \text{ K} \quad \text{Ti(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{TiO}_2(\text{s})$$

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_f H^0 \text{TiO}_2(\text{s}) - T \left(S^0 \text{TiO}_2(\text{s}) - S^0 \text{Ti(s)} - S^0 \text{O}_2(\text{g}) \right) = -944.7 + 0.1855T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

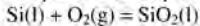
$$1948 \text{ K} \leq T \leq 2128 \text{ K} \quad \text{Ti(l)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{TiO}_2(\text{s})$$

$$\Delta_r G_2^0 = \Delta_r G_1^0 - \Delta_{\text{fus}} H^0 \text{Ti(s)} - T \left(\frac{-\Delta_{\text{fus}} H^0 \text{Ti(s)}}{T_{\text{fus}}} \right) = -960.7 + 0.1937T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

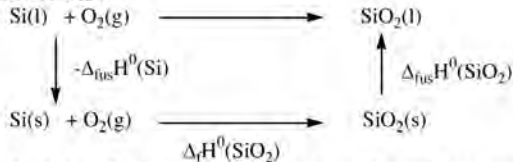
$$2128 \text{ K} < T \quad \text{Ti(l)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{TiO}_2(\text{l})$$

$$\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_2^0 + \Delta_{\text{fus}} H^0 \text{TiO}_2(\text{s}) - T \left(\frac{\Delta_{\text{fus}} H^0 \text{TiO}_2(\text{s})}{T_{\text{fus}}} \right) = -893.8 + 0.1622T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

B.1.3- L'équilibre chimique considéré est le suivant pour $1883 \leq T \text{ (K)} \leq 2500$:



On réalise un cycle de Hess :



On peut calculer l'enthalpie de réaction à 298 K, puisque l'on se place dans l'approximation d'Ellingham.

$$\Delta_r H^0 = -\Delta_{\text{fus}} H^0 \text{Si} + \Delta_f H^0 \text{SiO}_2(\text{s}) + \Delta_{\text{fus}} H^0 \text{SiO}_2$$

$$\Delta_r S^0 = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H^0 \text{Si}}{T_{\text{fus}}(\text{Si})} + S^0 \text{SiO}_2(\text{s}) - S^0 \text{Si(s)} - S^0 \text{O}_2(\text{g}) + \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0 \text{SiO}_2}{T_{\text{fus}}(\text{SiO}_2)}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

$$\text{AN : } \Delta_r H^0 = -46,0 - 910,9 + 8,5 = -948,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

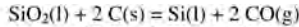
$$\Delta_r S^0 = -\frac{46,0 \cdot 10^3}{1683} + 41,8 - 205,1 - 18,8 + \frac{8,5 \cdot 10^3}{1883} = -204,9 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{Donc } \Delta_r G^0 = -948,4 + 0,2057T \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Remarque : Un cycle de Hess plus court peut être construit qui ne fait intervenir que la seconde étape si on considère le second équilibre donné dans le texte et non le premier.

B.1.4- $T = 1700^\circ\text{C} = 1973 \text{ K}$. À cette température, Si et SiO_2 sont liquides.

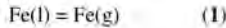
Si on reporte la droite d'Ellingham que l'on vient juste de calculer sur le graphe (voir figure 3 modifiée ci-dessus, la droite d'Ellingham pour le silicium figure en rouge), on constate que CO (parties utiles des courbes de Boudouard en bleu) et Si on un domaine commun. La réaction est donc :



- B.1.5-** À 1973 K, les droites d'Ellingham de l'aluminium et du titane figurent en dessous de la droite figurant l'équilibre de Boudouard C/CO, ces composés ne seront donc pas réduits. Tous les autres composés ont un point figuratif au dessus et seront donc a priori réduits. Aux vues des températures de changement d'état, on aura donc l'aluminium sous forme $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ (donc pouvant être éliminé par filtration) et le phosphore sous forme $\text{P}(\text{g})$.

B.2- Affinage du silicium par un cycle fusion-solidification

- B.2.1-** Etude des propriétés thermodynamiques du fer dans une solution de silicium fondue par la méthode d'effusion de Knudsen



B.2.1.a- $K_1^0 = \frac{P_{\text{Fe}}}{P^0 X_{\text{Fe}} \gamma_{\text{Fe}}} \quad (\text{a})$

B.2.1.b- $\Delta_{\text{vap}} G_{\text{Fe}}^0 = -RT \ln K_1^0 \quad (\text{b})$

- B.2.1.c-** D'après les lois de Kirchhoff, les capacités calorifiques étant supposées indépendantes de la température :

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{Fe}}^0(T) = \Delta_{\text{vap}} H_{\text{Fe}}^0(T_0) + (C_{p_{\text{Fe}(\text{g})}} - C_{p_{\text{Fe}(\text{l})}})(T - T_0)$$

$$\Delta_{\text{vap}} S_{\text{Fe}}^0(T) = \Delta_{\text{vap}} S_{\text{Fe}}^0(T_0) + (C_{p_{\text{Fe}(\text{g})}} - C_{p_{\text{Fe}(\text{l})}}) \ln \frac{T}{T_0}$$

B.2.1.d- $\Delta_{\text{vap}} G_{\text{Fe}}^0(T) = \Delta_{\text{vap}} H_{\text{Fe}}^0(T) - T \Delta_{\text{vap}} S_{\text{Fe}}^0(T)$

Donc :

$$\Delta_{\text{vap}} G_{\text{Fe}}^0(T) = \Delta_{\text{vap}} H_{\text{Fe}}^0(T_0) + (C_{p_{\text{Fe}(\text{g})}} - C_{p_{\text{Fe}(\text{l})}})(T - T_0) - T \Delta_{\text{vap}} S_{\text{Fe}}^0(T_0) - T(C_{p_{\text{Fe}(\text{g})}} - C_{p_{\text{Fe}(\text{l})}}) \ln \frac{T}{T_0}$$

- B.2.1.e-** On injecte l'équation (a) dans l'équation (b). Donc, $\Delta_{\text{vap}} G_{\text{Fe}}^0 = -RT \ln \frac{P_{\text{Fe}}}{P^0 X_{\text{Fe}} \gamma_{\text{Fe}}}$

En remplaçant l'expression de la pression en fer par l'expression donnée dans l'énoncé :

$$\Delta_{\text{vap}} G_{\text{Fe}}^0 = -RT \ln \frac{A I_{\text{Fe}}(T) T}{P^0 X_{\text{Fe}} \gamma_{\text{Fe}}}$$

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} G_{\text{Fe}}^0}{RT} = -\ln I_{\text{Fe}}(T) T + \ln X_{\text{Fe}} + \ln \gamma_{\text{Fe}} - \ln \frac{A}{P^0}$$

$$\text{Donc } \ln \gamma_{\text{Fe}}(T) = \ln(I_{\text{Fe}}(T) T) - \ln X_{\text{Fe}} + \frac{\Delta_{\text{vap}} G_{\text{Fe}}^0(T)}{RT} + \ln \frac{A}{P^0}$$

- B.2.1.f-** On pose $T = T_0 = 1723 \text{ K}$.

$$\text{A } T_0 \ln \gamma_{\text{Fe}}(T_0) = \ln(I_{\text{Fe}}(T_0) T_0) - \ln X_{\text{Fe}} + \frac{\Delta_{\text{vap}} G_{\text{Fe}}^0(T_0)}{RT_0} + \ln \frac{A}{P^0}$$

$$\text{A } T \ln \gamma_{\text{Fe}}(T) = \ln(I_{\text{Fe}}(T) T) - \ln X_{\text{Fe}} + \frac{\Delta_{\text{vap}} G_{\text{Fe}}^0(T)}{RT} + \ln \frac{A}{P^0}$$

Par différence,

$$\ln \gamma_{\text{Fe}}(T) = -\ln \gamma_{\text{Fe}}(T_0) + \ln \left(\frac{I_{\text{Fe}}(T) T}{I_{\text{Fe}}(T_0) T_0} \right) + \frac{\Delta_{\text{vap}} G_{\text{Fe}}^0(T)}{RT} - \frac{\Delta_{\text{vap}} G_{\text{Fe}}^0(T_0)}{RT}$$

Donc si les valeurs de γ_{Fe} et $\Delta_{vap}G_{Fe}^0$ sont connues à 1723 K et que la valeur de I_{Fe} est mesurée à 1723 K, le coefficient d'activité du fer dans l'alliage Fe-Si fondu peut être déterminé à toute température T par une mesure de I_{Fe} à la température T et le calcul de $\Delta_{vap}G_{Fe}^0(T)$ selon l'expression B.2.d.1.

B.2.1.g- Dans une solution infiniment diluée, $\gamma_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)} = \gamma_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)}^0$.

$$\text{Donc } \gamma_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)} = e^{-\frac{13200}{T} + 4,10}$$

$$\text{AN: } \dot{A} T = 1685 \text{ K, } \gamma_{Fe(l) \text{ dans } Si(l)} = e^{-\frac{13200}{1685} + 4,10} = 0,0239$$

B.2.2- Etude des propriétés thermodynamiques du fer dans une solution solide de silicium

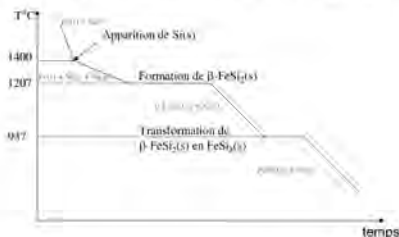
B.2.2.a- Par définition, $x_{Si} = \frac{n_{Si}}{n_{Si} + n_{Fe}}$ soit $n_{Si} = \frac{x_{Si} n_{Fe}}{1 - x_{Si}}$. On pose $n_{Fe} = 1$.

Pour $FeSi_A$ $x_{Si} = 0,5$ donc $n_{Si} = 1$, d'où la formule brute de $FeSi_A = FeSi$

Pour $FeSi_B$ $x_{Si} = 0,67$ donc $n_{Si} = 2$, d'où la formule brute de $FeSi_B = FeSi_2$

- B.2.2.b-** I 2 phases solides non-miscibles $FeSi(s)$ et $FeSi_2(s)$
- II 2 phases solides non-miscibles $Si(s)$ et $FeSi_2(s)$
- III 2 phases solides non-miscibles $FeSi(s)$ et $\beta\text{-}FeSi_2(s)$
- IV 2 phases solides non-miscibles $Si(s)$ et $\beta\text{-}FeSi_2(s)$
- V 2 phases solides non-miscibles $FeSi_2(s)$ et $\beta\text{-}FeSi_2(s)$
- VI 1 phase solide $\beta\text{-}FeSi_2(s)$
- VII 1 phase liquide contenant $Fe(l)$ et $Si(l)$ + 1 phase solide $FeSi(s)$
- VIII 1 phase liquide contenant $Fe(l)$ et $Si(l)$ + 1 phase solide $Si(s)$
- IX 1 phase liquide contenant $Fe(l)$ et $Si(l)$ + 1 phase solide $\beta\text{-}FeSi_2(s)$
- X 1 phase liquide contenant $Fe(l)$ et $Si(l)$ + 1 phase solide $\beta\text{-}FeSi_2(s)$
- XI 1 phase liquide contenant $Fe(l)$ et $Si(l)$

B.2.2.c- Allure de la courbe de refroidissement d'un mélange $x_{Si} = 0,95$:



En rouge figurent les phases en présence dans chaque partie de courbe. En noir figurent les événements marquant les changements de pente.

B.2.2.d- D'après la règle des phases de Gibbs, $v = n - r + 2 - \varphi$ (n = nombre de constituants physico-chimiques, r = nombre de relations, φ = nombre de phases dans le système).
 Donc $v = 2 - 0 + 2 - 2 = 2$. Deux paramètres intensifs sont nécessaires pour définir l'état d'équilibre du système. Le diagramme est ici isobare, donc un seul paramètre supplémentaire permet de définir la composition du système (la température par exemple).

B.2.2.e- La solubilité du fer dans le silicium solide est faible donc x_{Si} est proche de 1. Entre 1223 K (950°C) à 1473 K (1200°C), le point figuratif du système se trouve donc

dans le domaine IV qui est le domaine d'existence de 2 phases solides non-miscibles Si(s) et $\beta\text{FeSi}_2(\text{s})$. L'hypothèse de la réaction de formation de $\beta\text{FeSi}_2(\text{s})$ est donc réaliste.

$$\text{B.2.2.f. } \Delta_r G^0_2 = -RT \ln K^0_2 = RT \ln a_{\text{Fe}(eq)}$$

$$\text{B.2.2.g. } \ln a_{\text{Fe}(eq)} = -\frac{70600}{RT} + \frac{7.81}{R}$$

$$\text{B.2.2.h. AN : } \ln \gamma^0_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(s)} = \frac{27900}{1685} - 8,34 = 8,22$$

$$\gamma^0_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(s)} = 3706,5$$

B.2.3- Détermination du coefficient de ségrégation du fer dans les mélanges fer-silicium

On considère une solution de fer dans le silicium infiniment diluée à 1723 K. Dans ces conditions, l'équilibre suivant s'établit :



B.2.3.a- A l'équilibre, $\mu_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(s)} = \mu_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(l)}$

B.2.3.b- Pour une solution solide ou liquide de fer dans le silicium, le potentiel chimique du soluté dans la phase condensée solide ou liquide s'écrit :

$$\mu_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(s)} = \mu^*_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(s)} + RT \ln a_{\text{Fe}, \text{Si}(s)}$$

$$\mu_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(l)} = \mu^*_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(l)} + RT \ln a_{\text{Fe}, \text{Si}(l)}$$

L'activité s'écrit dans chacun des cas comme le produit de la fraction molaire et du coefficient d'activité.

μ^* est un potentiel chimique du fer dans le silicium lorsque la fraction molaire en Fe tend vers 1 autrement dit lorsque Fe est pur. Les deux potentiels chimiques sont donc égaux.

Donc en utilisant la relation établie en B.2.3.a, $a_{\text{Fe}, \text{Si}(s)} = a_{\text{Fe}, \text{Si}(l)}$

Soit encore en exprimant l'activité en fonction de la fraction molaire:

$$\gamma^0_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(s)} X_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(s)} = \gamma^0_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(l)} X_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(l)}$$

B.2.3.c- Par définition, $k = \frac{X_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(s)}}{X_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(l)}}$. Donc en injectant la relation établie en B.2.3.b,

$$k = \frac{\gamma^0_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(l)}}{\gamma^0_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(s)}}$$

$$\text{B.2.3.d- AN : } k = \frac{0,02390}{3706,5} = 6,44 \cdot 10^{-6}$$

k est une grandeur sans unité, c'est l'analogie d'un coefficient de partage entre deux phases organiques.

B.2.3.e- On suppose que l'on dispose de 1 mol de silicium solide Si-MG. Ce solide contient $n_{\text{Fe}} = 1,3 \cdot 10^{-4}$ mol de fer. On place le métal dans des conditions telles que l'équilibre solide-liquide pour le silicium soit possible, $n_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe} \text{ dans Si}(l)} + n_{\text{Fe} \text{ dans Si}(s)}$

$$k = \frac{n_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(s)}}{n_{\text{Fe}(l) \text{ dans Si}(l)}}$$

Donc restent dans la partie Si(s) : $n_{Fe \text{ dans Si}(s)} = \frac{n_{Fe}}{1 + \frac{1}{k}}$, soit

$$n_{Fe \text{ dans Si}(s)} = 8,37 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$$

Donc après un cycle de fusion-solidification, il reste $8,37 \cdot 10^{-3}$ ppma de fer dans le silicium. Cette purification est insuffisante, il faut refaire un cycle.

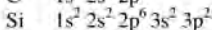
À l'issue du second cycle, par le même raisonnement, on obtient $5,39 \cdot 10^{-3}$ ppma (ou

plus généralement pour n cycles, $n_{Fe \text{ dans Si}(s)} = \frac{n_{Fe}}{\left(1 + \frac{1}{k}\right)^n}$).

On constate que cette purification est relativement inefficace, on préférera dans le cas du fer, procéder à une lixiviation acide pour éliminer le fer et faire ensuite un seul cycle de fusion solidification.

Partie C : Fabrication d'une diode moléculaire sur une surface de silicium hydrogénée

C.1- Éléments d'atomistique



C.1.2- Ces éléments sont situés l'un en dessous de l'autre dans la colonne IV de la classification périodique des éléments.

C.1.3- $Z^* = 14 - 3 * 0,35 - 8 * 0,85 - 2 * 1 = 4,15$

C.1.4- Il s'agit du niveau $n = 3$ $E_n = -\frac{Z^{*2}}{3^2} \frac{m_e * q_e^4}{8h^2 \epsilon_0^2}$

AN : $E_n = -4,17 \cdot 10^{-18} \text{ J}$; $E_n = -26,06 \text{ eV}$ $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ avec $m_e = 9,110 \times 10^{-31} \text{ kg}$

E_1 est l'énergie nécessaire pour arracher un e- de l'atome d'hydrogène (Rydberg).

C.1.5- $E_I = -E_n = 26,06 \text{ eV}$

C.1.6- Après arrachement de l'électron, il y a réorganisation énergétique des électrons restants dans Si^+ , la charge effective du noyau ou écrantage ayant été modifiés. Ceci est d'autant plus important pour les atomes non-hydrogénéoïdes comme le silicium.

C.1.7- $\chi = \frac{E_I + AE}{2}$ avec E_I potentiel de première ionisation, AE affinité électronique

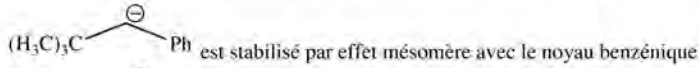
C.1.8- AN : $\chi = \frac{1,39 + 8,2}{2} = 4,795$

C.1.9- En considérant les électronégativités relatives des différents éléments dans l'échelle de Pauling :

Polarité (Si-C) > Polarité (Si-H) > Polarité (C-H)



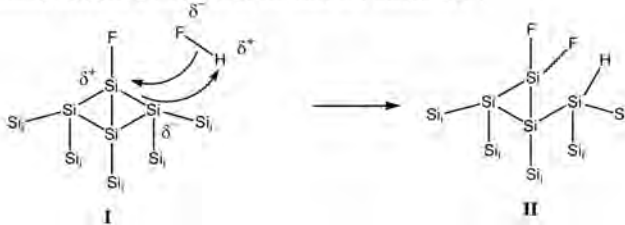
C.1.10- Le carbanion silylé se forme selon la réaction suivante :



$(H_3C)_3Si-CH^-(Ph)$ est stabilisé par effet mésomère avec le noyau benzénique, mais également par la délocalisation de la charge négative du carbanion sur les orbitales d du silicium. Ce second effet augmente la stabilité du carbanion.

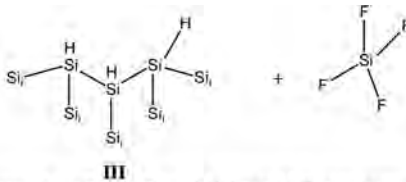
C.2- Préparation du silicium hydrogéné

C.2.1- Mécanisme concerté d'insertion de HF dans une liaison Si-F :



Le silicium lié au fluor est légèrement plus électronégatif que le silicium lié à d'autres atomes de silicium. L'origine en est le caractère fortement inductif attracteur du fluor, élément le plus électronégatif de la classification périodique.

C.2.2- Les composés silylés formés sont :



C.2.3- Au cours de cette réaction, 3 liaisons H-F sont rompues ainsi que 3 liaisons Si-Si. Par contre 3 liaisons Si-H et 3 liaisons Si-F sont formées.

$$\text{Donc } \Delta_r H^0 = 3(D_{Si-Si} - D_{Si-F} - D_{Si-H} + D_{H-F})$$

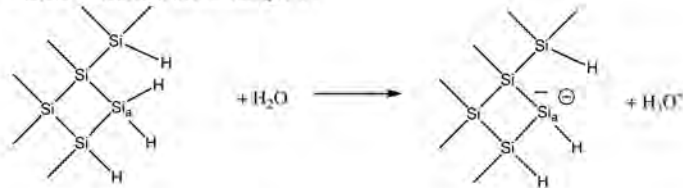
$$\text{AN : } \Delta_r H^0 = -357 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

C.2.4- $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 \approx \Delta_r H^0 < 0$

La réaction est donc thermodynamiquement favorable.

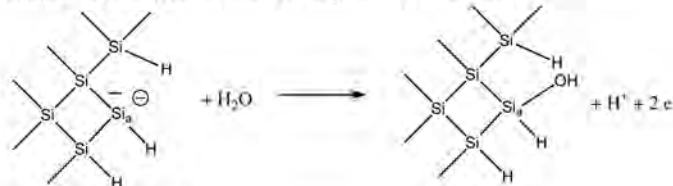
C.2.5-

C.2.5.a- Réaction acido-basique 1 :

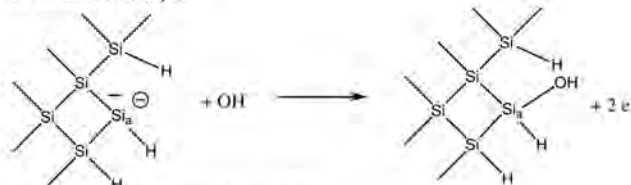


IV

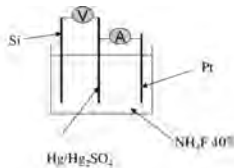
C.2.5.b- Demi-équation redox correspondant à la réaction 2 :



ou en milieu basique



C.2.5.c- Montage à trois électrodes :



C.2.5.d- $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$ $E = E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Hg}_2^{2+})}{1}$

$\text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{Hg}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ $K_{s1} = (\text{Hg}_2^{2+})(\text{SO}_4^{2-})$

$\text{K}_2\text{SO}_4 = 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ $K_{s2} = (\text{K}^+)^2(\text{SO}_4^{2-}) = 4s^3$ à saturation

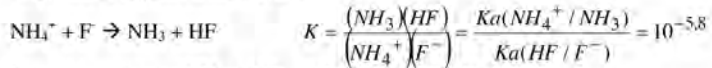
Remarque: Dans cette dernière égalité, on suppose que la concentration en sulfate apportée par le sulfate mercurieux est négligeable devant celle apportée par la saturation en sulfate de potassium. Cette hypothèse est justifiée par l'ordre de grandeur relatif des deux constantes K_{s1} et K_{s2} , mais aussi par les conditions expérimentales qui privilégient un excès de sulfate de potassium.

$$\text{Donc } E_{ESS} = E_{Hg_2^{2+}/Hg}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{Ks_1}{\left(\frac{Ks_2}{4}\right)^3}$$

$$\text{AN : } E_{ESS} = 0.796 + \frac{0.059}{2} \log \frac{10^{-6.25}}{\left(\frac{10^{0.116}}{4}\right)^3} = 0.617$$

Le potentiel est donc constant ; il s'agit bien d'une électrode de référence à saturation en sulfate de potassium.

C.2.5.e- La réaction prépondérante s'écrit :



La concentration en NH_3 et HF est identique à l'équilibre.

Le produit $Ka(NH_4^+ / NH_3)Ka(HF / F^-)$ s'écrit :

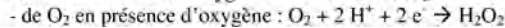
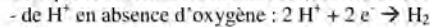
$$Ka(NH_4^+ / NH_3)Ka(HF / F^-) = \frac{(NH_3)(H^+)(F^-)(H^+)}{(NH_4^+)(HF)} = (H^+)^2$$

$$\text{Donc } pH = \frac{pKa(NH_4^+ / NH_3) + pKa(HF / F^-)}{2}$$

$$\text{AN: } pH = 6.35$$

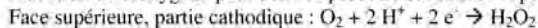
Cette solution est un pseudo-tampon, peu sensible à la dilution.

C.2.5.f- Lorsque le silicium est la cathode (densité de courant négative), on a réduction :

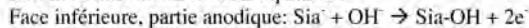


C.2.5.g- Le phénomène de palier correspond à la diffusion limitante d'espèces électroactives, à savoir dans le cas précis d'ions hydroxyde sur la surface de silicium hydrogénée (voir question C.2.5.b).

C.2.5.h- Un gradient de concentration en oxygène s'établit. L'oxygène a une concentration plus importante en surface et donc à proximité de la face supérieure de la plaque. La réduction de dioxygène peut donc se produire sur la face supérieure :



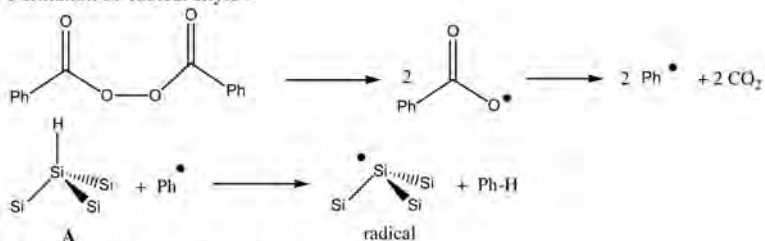
Les électrons consommés sur la face supérieure ont été produits par oxydation de la face inférieure selon la demi-équation :



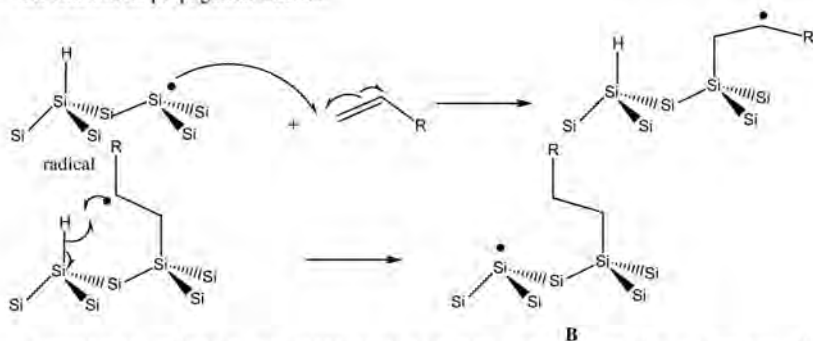
Les silanols se formeront donc sur la face inférieure, surface la moins en contact avec l'oxygène. La face supérieure, partie cathodique sera la surface hydrogénée plane.

C.3- Fonctionnalisation du silicium hydrogéné

C.3.1- Formation du radical silyle :



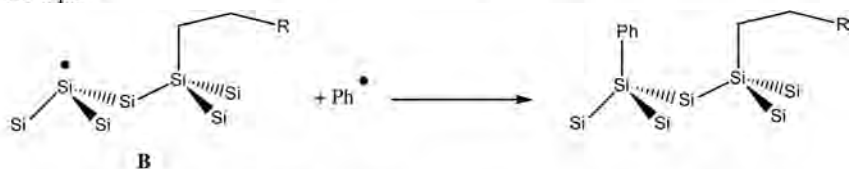
C.3.2- La réaction de propagation s'écrit :



Formation du radical le plus stable (radical le plus substitué, stabilisé ici par des effets inductifs donneurs des groupements alkyles) et résultant de l'attaque sur le carbone stériquement le moins encombré. Ces deux arguments conciliants expliquent la régiosélectivité observée. La géométrie du cycle à 6 atomes de l'intermédiaire conduisant à la formation de **B** permet d'expliquer le transfert de proton intramoléculaire de la seconde étape.

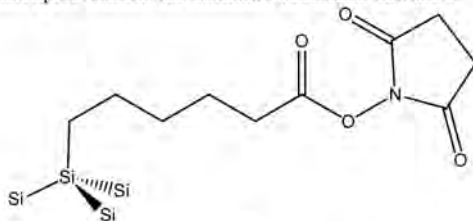
C.3.3- L'étape de terminaison consiste en la recombinaison de radicaux.

Exemple :



C.3.4- Le toluène est un solvant aprotique, très peu polaire. La formation de charges intermédiaires n'est donc pas propice. On peut donc penser que la réaction est radicalaire, comme dans le cas du peroxyde de benzoyle.

C.3.5- La surface de silicium après réaction est constituée des motifs suivants :

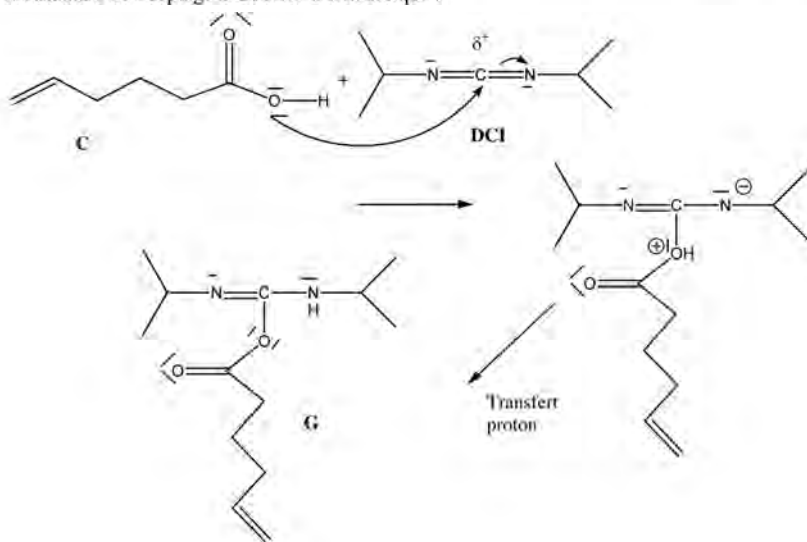


D

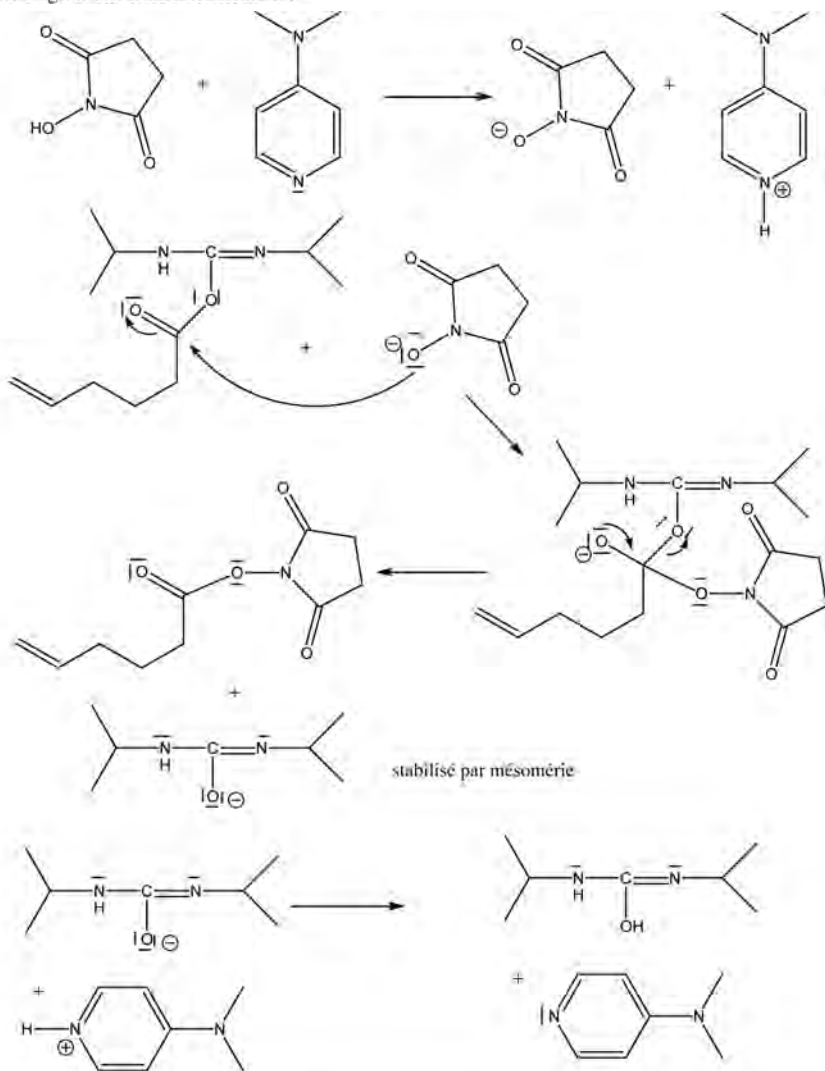
C.3.6- La spectroscopie infrarouge est une spectrométrie d'absorption qui permet de déterminer les fréquences rovibrationnelles des molécules. En pratique sur les molécules organiques complexes, on enregistre les fréquences d'élongation et de distorsion de liaisons. Une onde électromagnétique de nombre d'onde $500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ et d'intensité I_0 traverse un échantillon. L'intensité transmise est alors I . Le spectromètre IR mesure la transmittance, à savoir I/I_0 pour chaque longueur d'onde utilisée. L'intensité de la bande est proportionnelle à la quantité d'espèce présente selon une loi du type Beer-Lambert et de plus la fréquence de la bande permet de quantifier la force de la liaison dans un modèle de Hooke (et ainsi de comparer les forces des liaisons dans les molécules organiques).

C.3.7- La bande à 1740 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$ d'un groupement ester. La bande à 2928 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison $\text{C}_{\text{tétraédrique}}-\text{H}$ (une liaison $\text{C}_{\text{trigonal}}-\text{H}$ donnerait lieu à une bande entre 3000 et 3100 cm^{-1}). Ces données sont en accord avec la structure proposée à la question C.3.5.

C.3.8- Mécanisme du couplage DCI/acide 5-hexénoïque :



C.3.9- Il s'agit d'une transestérfication ;



C.3.10- Le DCl a permis de rendre le carbone du groupement carboxyle plus électrophile (activation) pour une attaque par le succinimide.

C.3.11- La silice présente des sites acides de type Si-OH et basiques de type SiO⁻.

E peut former des liaisons hydrogène avec la silice (hydroxyle carboxylique avec les sites basiques de la silice et carbonyle avec les sites acides). **E** est une molécule polaire.

F peut former des liaisons hydrogène avec la silice (hydroxyle avec les sites basiques de la silice et carbonyle avec les sites acides de la silice). **F** est une molécule polaire.

C peut former des liaisons hydrogène avec la silice (carbonyles avec les sites basiques de la silice). **C** est une molécule peu polaire.

Si on classe ces interactions, **E** et **F** interagissent plus fortement avec la silice que **C**.

Les solvants peuvent être classés par polarité croissante : cyclohexane < dichlorométhane < éthanol. L'éthanol peut former des liaisons hydrogène avec tous les substrats.

Avec le cyclohexane, tous les substrats resteront accrochés sur la silice. Avec l'éthanol, les substrats risquent d'être tous entraînés et la séparation peu efficace. Le dichlorométhane a une polarité suffisante pour entraîner **C** alors que **E** et **F** resteront fixés sur la colonne, il apparaît donc comme l'éluant le plus adapté pour la séparation chromatographique.

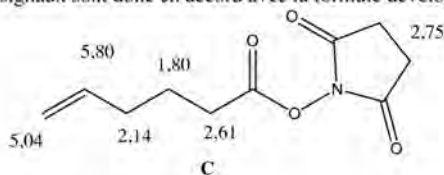
C.3.12- On doit déterminer le réactif limitant lors de la synthèse :

Réactif	E	F	DCI	DMAP	C
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	114,14	115,09	126,20	122,17	211,21
Masse introduite (g)	3,0	3,327	3,649	0,353	3,2
Quantité de matière (mol)	0,0263	0,0289	0,0289	0,0028	0,0152

$r = \frac{n_C}{n_E}$ car la stœchiométrie de la réaction est 1.

D'où un rendement de 57,6%.

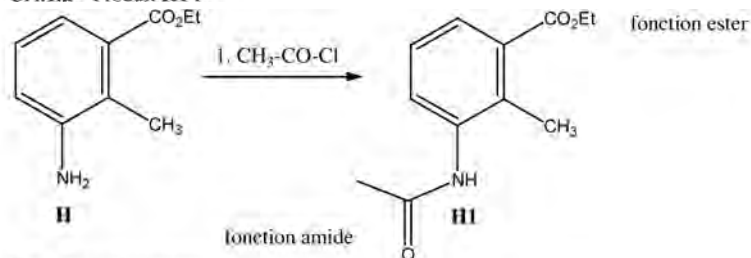
C.3.13- Sur la base des déplacements chimiques, les protons éthyléniques peuvent être attribués aux signaux entre 5 et 6 ppm. L'intégrale permet de les attribuer spécifiquement. Les protons du cycle succinimide sont tous équivalents et doivent intégrer pour 4 protons, ils correspondent au signal à 2,75 ppm. Le méthylène central est le moins exposé à des groupes électro-négatifs, il s'agit du signal le plus blindé (1,80 ppm). La multiplicité des raies permet d'attribuer les protons des méthylènes restants sans ambiguïté. Les déplacements chimiques, intégrales et multiplicité des signaux sont donc en accord avec la formule développée de **C**.



C.4- Préparation de l'assemblage moléculaire π - σ

C.4.1- Transformation de **H** en **I** :

C.4.1.a- Produit **HI** :

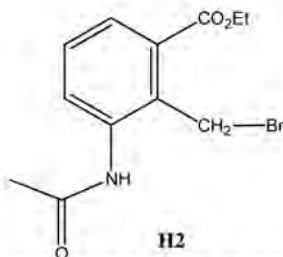


C.4.1.b- Voir ci-dessus.

C.4.1.c- Le chlorure d'éthanoyle et les chlorures d'acide, de manière générale, sont les dérivés d'acide les plus réactifs. L'effet inductif attracteur du chlore rend notamment le carbone plus électrophile.

C.4.1.d- Absence d'eau qui hydrolyserait le chlorure d'éthanoyle et le rendrait moins actif vis-à-vis de l'addition nucléophile.

C.4.1.e- Intermédiaire **H2** :



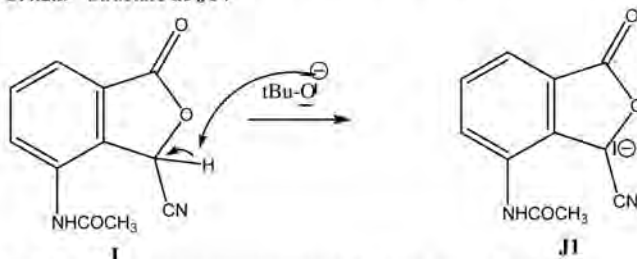
C.4.1.f- La troisième étape qui permet d'obtenir le composé **I** est une substitution nucléophile aliphatique.

C.4.1.g- Il s'agit du mécanisme S_N2 , puisque le carbone qui subit l'attaque nucléophile est primaire.

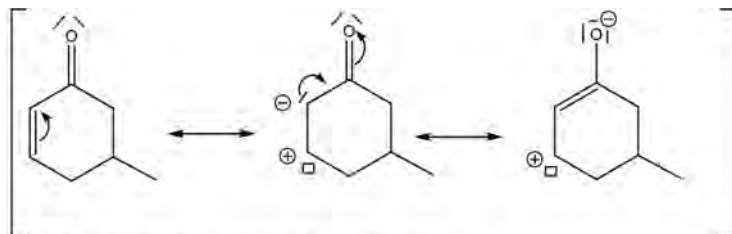
C.4.2- Passage de **J** à **K** :

C.4.2.a- $tBuO^-$ est une base de Brønsted, une base de Lewis et un nucléophile.

C.4.2.b- Structure de **J1** :



C.4.2.c- Formule(s) mésomère(s) de la molécule de cyclohexénone :



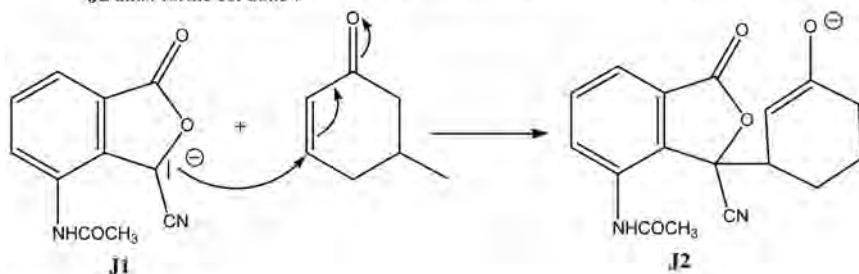
C.4.2.d- Orbitales de la molécule de cyclohexénone :

HO = orbitale d'énergie $\alpha + \beta$

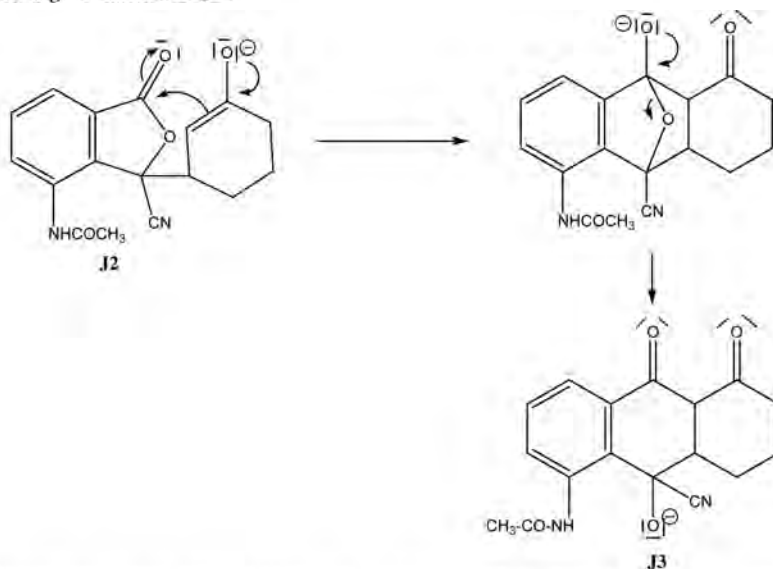
BV = orbitale d'énergie $\alpha - 1,53 \beta$

C.4.2.e- La cyclohexénone est l'électrophile et intervient par sa BV (le carbanion **J1** est le nucléophile et intervient par sa HO).

C.4.2.f- L'interaction a lieu entre orbitales de coefficients les plus élevés sous contrôle orbitalaire. L'attaque du carbanion se fera donc sur le carbone C4. L'intermédiaire **J2** ainsi formé est donc :



C.4.2.g- Formation de **J3** :



C.4.3- On procède en deux étapes : hydrolyse de la fonction amide en milieu basique (avec la soude) par exemple, puis formation d'une nouvelle fonction amide par addition de $C_7H_{15}COCl$.

C.5- Greffage de l'assemblage moléculaire π - σ sur la surface de silicium fonctionnalisée

C.5.1- La réaction de couplage entre **L** et **D** est une réaction d'estérification, le groupement succinimide ayant activé le carbonyle **D** vis-à-vis d'une attaque nucléophile par le phénol de **L**.

C.5.2- Un milieu basique permettra de passer du phénol à l'ion phénolate plus nucléophile.

C.5.3- Le succinimide **F** est un autre produit de la réaction.

Solution proposée par **Catherine BOUGAULT**

Agrégation de sciences physiques

Concours externe

OPTION A : PHYSIQUE

Problème de physique ♦ Session : 2009

Couplage fort de deux oscillateurs

Première partie

Circuits électriques couplés

1 Equations différentielles couplées

1.

$$R_1 \dot{i}_1 + \frac{1}{C} \int i_1 dt + L \frac{di_1}{dt} + M \frac{di_2}{dt} = e(t)$$

$$R_2 \dot{i}_2 + \frac{1}{C} \int i_2 dt + L \frac{di_2}{dt} + M \frac{di_1}{dt} = 0$$

2. En dérivant par rapport au temps on obtient les équations demandées.
3. Les trois matrices, réelles et symétriques, sont diagonalisables. caractérisent respectivement le terme inductif, le terme dissipatif et le terme capacitif.
 - (a) Les trois matrices, réelles et symétriques, sont diagonalisables, mais pas forcément sur la même base. Le découplage rigoureux des équations n'est possible que si la matrice représentant les termes dissipatifs peut se diagonaliser sur la même base que les deux autres matrices.
 - (b) Non. ce n'est pas possible quand $R_1 \neq R_2$
4. On suppose dans cette question que $R_1 = R_2$.
 - (a) En additionnant ou soustrayant les deux relations différentielles couplées, on obtient ;

$$(L + M) \frac{d^2(i_1 + i_2)}{dt^2} + R \frac{d(i_1 + i_2)}{dt} + \frac{1}{C}(i_1 + i_2) = \frac{de}{dt}$$

$$(L - M) \frac{d^2(i_1 - i_2)}{dt^2} + R \frac{d(i_1 - i_2)}{dt} + \frac{1}{C}(i_1 - i_2) = \frac{de}{dt}$$

Il s'agit donc de $i_1(t) - i_2(t)$ et de $i_1(t) + i_2(t)$.

- (b) Ces combinaisons évoluent de manière indépendante.

2 Analyse du régime harmonique forcé

2.1 Comportement au voisinage de la résonance

5.

$$\begin{aligned} (-\omega^2 L + j\omega R_1 + \frac{1}{C})\tilde{I}_1 - \omega^2 M \tilde{I}_2 &= j\omega \tilde{E} \\ -\omega^2 M \tilde{I}_1 + (-\omega^2 L + j\omega R_2 + \frac{1}{C})\tilde{I}_2 &= 0 \end{aligned}$$

Soit encore en divisant les deux équations par $-L$:

$$\begin{pmatrix} \omega^2 - j\omega R_1/L - 1/(LC) & \omega^2 M/L \\ \omega^2 M/L & \omega^2 - j\omega R_2/L - 1/(LC) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{I}_1 \\ \tilde{I}_2 \end{pmatrix} = -\frac{j\omega}{L} \begin{pmatrix} \tilde{E} \\ 0 \end{pmatrix}$$

on obtient le résultat annoncé en identifiant :

$$\gamma_1 = \frac{R_1}{L} \quad \gamma_2 = \frac{R_2}{L} \quad \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad \text{et} \quad \Omega_1 = \frac{M}{L} \omega_0 = \frac{M}{L} \frac{1}{\sqrt{LC}} > 0$$

6.

$$\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega + \omega_0)(\omega - \omega_0) \sim 2\omega_0 \Delta \quad \omega^2 \Omega_1 / \omega_0 \sim \omega_0 \Omega_1 \quad -\frac{j\omega}{L} \sim -\frac{j\omega_0}{L}$$

D'où, en divisant par ω_0 , le résultat demandé.

2.2 Fonction de transfert

7.

$$\tilde{I}_2 = \frac{j\Omega_1}{L} \frac{1}{(2\Delta - j\gamma_1)(2\Delta - j\gamma_2) - \Omega_1^2} \tilde{E}$$

Sachant que $\tilde{U} = -R_2 \tilde{I}_2$, la fonction de transfert s'écrit :

$$\tilde{H}(\Delta) = -j\Omega_1 \gamma_2 \frac{1}{(2\Delta - j\gamma_1)(2\Delta - j\gamma_2) - \Omega_1^2}$$

8.

$$|\tilde{H}(\Delta)| = \Omega_1 \gamma_2 \frac{1}{\sqrt{[4\Delta^2 - \Omega_1^2 - \gamma_1 \gamma_2]^2 + 4\Delta^2(\gamma_1 + \gamma_2)^2}} = \frac{\Omega_1 \gamma_2}{\sqrt{f(\Delta, \Omega_1)}}$$

9. (a) Le module de la fonction de transfert en $\Delta = 0$ s'écrit :

$$|\tilde{H}(\Delta = 0)| = \frac{\Omega_1 \gamma_2}{\Omega_1^2 + \gamma_1 \gamma_2}$$

(b) $|\tilde{H}(\Delta = 0, \Omega_1)|$ croît initialement comme Ω_1 puis décroît en $1/\Omega_1$.

$$\frac{d|\tilde{H}(\Delta = 0, \Omega_1)|}{d\Omega_1} = \gamma_2 \frac{-\Omega_1^2 + \gamma_1 \gamma_2}{[\Omega_1^2 + \gamma_1 \gamma_2]^2}$$

La dérivée s'annule pour $\Omega_{c2} = \sqrt{\gamma_1 \gamma_2}$.

(e)

$$|\tilde{H}(\Delta = 0, \Omega_1 = \Omega_{c2})| = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\gamma_2}{\gamma_1}}$$

10.

$$\frac{d|\tilde{H}(\Delta)|}{d\Delta} = 0 \Rightarrow \frac{df(\Delta, \Omega_1)}{d\Delta} = 0 \Rightarrow 16\Delta(4\Delta^2 - \Omega_1^2 - \gamma_1\gamma_2) + 8\Delta(\gamma_1 + \gamma_2)^2 = 0$$

Les extréma de vérifient donc la relation :

$$\Delta[4\Delta^2 - \Omega_1^2 + \frac{\gamma_1^2 + \gamma_2^2}{2}] = 0$$

 Pour $\Omega_1^2 < \Omega_{c3}^2 = (\gamma_1^2 + \gamma_2^2)/2$, il n'y a qu'un seul maximum en $\Delta = 0$.

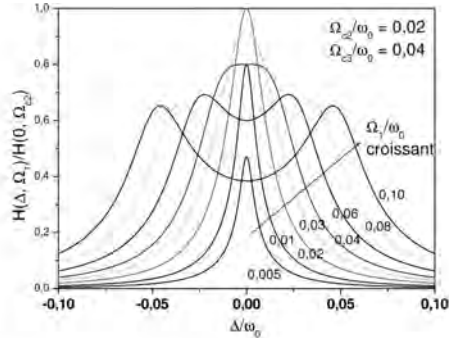
 Pour $\Omega_1^2 > \Omega_{c3}^2 = (\gamma_1^2 + \gamma_2^2)/2$, il y a un minimum en $\Delta = 0$ et deux maxima en

$$\Delta_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Omega_1^2 - \Omega_{c3}^2} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Omega_1^2 - \frac{\gamma_1^2 + \gamma_2^2}{2}}$$

 L'écart entre les pics est donc plus petit que la séparation entre les pulsations ω_+ et ω_- .

11. En fonction des pulsations réduites :

$$\frac{|\tilde{H}(\Delta)|}{|\tilde{H}(\Delta = 0, \Omega_1 = \Omega_{c2})|} = 2 \frac{\Omega_1 \Omega_{c2}}{\omega_0 \omega_0} \frac{1}{\sqrt{4(\frac{\Delta}{\omega_0})^2 - (\frac{\Omega_1}{\omega_0})^2 - (\frac{\Omega_{c2}}{\omega_0})^2]^2 + 8(\frac{\Delta}{\omega_0})^2[(\frac{\Omega_{c2}}{\omega_0})^2 + (\frac{\Omega_{c3}}{\omega_0})^2]}}$$


 12. (a) La fonction de transfert en Δ_+ et Δ_- s'écrit :

$$|\tilde{H}(\Delta = \Delta_{\pm})| = \Omega_1 \gamma_2 \frac{1}{\sqrt{4(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2})^2 [\Omega_1^2 - (\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2})^2]}}$$

 Pour $\Omega_1^2 \gg \Omega_{c3}^2 = (\gamma_1^2 + \gamma_2^2)/2$, la hauteur des pics devient constante et égale à

$$|\tilde{H}(\Delta = \Delta_{\pm})| \sim \frac{\gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2}$$

(b)

$$\begin{aligned}
 f(\Delta_{\pm} + \eta, \Omega_1) &= [4(\Delta_{\pm} + \eta)^2 - \Omega_1^2 - \gamma_1 \gamma_2]^2 + 16\left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}\right)^2 (\Delta_{\pm} + \eta)^2 \\
 &= [4\Delta_{\pm}^2 + 8\Delta_{\pm}\eta + 4\eta^2 - \Omega_1^2 - \gamma_1 \gamma_2]^2 + 4\left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}\right)^2 (4\Delta_{\pm}^2 + 8\Delta_{\pm}\eta + 4\eta^2) \\
 &= [-2\left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}\right)^2 + 8\Delta_{\pm}\eta + 4\eta^2]^2 + 4\left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}\right)^2 [4\Delta_{\pm}^2 + 8\Delta_{\pm}\eta + 4\eta^2] \\
 &= f(\Delta_{\pm}, \Omega_1) + 0\eta + 16[4\Delta_{\pm}^2 + \left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}\right)^2]\eta^2 = 4\left[\left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}\right)^2 + 4\eta^2\right][\Omega_1^2 - \left(\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2}\right)^2]
 \end{aligned}$$

La fonction de transfert chute à -3dB lorsque $f(\Delta_{\pm} + \eta, \Omega_1) = 2f(\Delta_{\pm}, \Omega_1)$, donc

$$\eta_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} \right)$$

La largeur des pics à -3dB est donc : $2|\eta_{\pm}| = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}$

2.3 Filtres à résonateurs couplés

13. Pour $\Omega_1 = \Omega_{r3}$, on a :

$$|\tilde{H}(\Delta)| = \frac{\Omega_1 \gamma_2}{\sqrt{[4\Delta^2 - 2\left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}\right)^2]^2 + 16\Delta^2\left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}\right)^2}} = \frac{\Omega_1 \gamma_2}{\sqrt{16\Delta^4 + 4\left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}\right)^4}}$$

Donc au voisinage de $\Delta = 0$, tant que $|\Delta| \ll \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}$:

$$|\tilde{H}(\Delta)| = \frac{\Omega_1 \gamma_2}{2\left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}\right)^2} \frac{1}{\sqrt{1 + 4\frac{\Delta^4}{\left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}\right)^4}}} \sim \frac{\Omega_1 \gamma_2}{2\left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}\right)^2} \left[1 - 2\frac{\Delta^4}{\left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}\right)^4}\right]$$

A cette valeur du couplage les trois premières dérivées en zéro sont nulles ; la bande est "la plus plate possible".

14. $\Omega_{r2} = \Omega_{r3} \Rightarrow \gamma_1 = \gamma_2$.

15. Il faut choisir $\Omega_1 = \gamma$

16.

$$|\tilde{H}(\Delta)| = \frac{\Omega_1 \gamma_2}{\sqrt{16\Delta^4 + 4\gamma^4}} = \frac{|\tilde{H}(\Delta = 0)|}{\sqrt{2}} \Rightarrow 16\Delta^4 + 4\gamma^4 = 8\gamma^4 \Rightarrow \Delta = \pm \frac{\gamma}{\sqrt{2}}$$

Donc la bande passante est $2|\Delta| = \sqrt{2}\gamma$

17. $\frac{\gamma}{2\pi} = \frac{\Omega_1}{2\pi} = 100$ kHz.

3 Analyse en régime libre

3.1 Recherche des modes propres approchés

18. $\omega > 0$ est la pulsation et $\gamma > 0$ caractérise l'amortissement de l'oscillation, dont l'amplitude décroît en $\exp(-\frac{\gamma}{2}t)$ et l'énergie en $\exp(-\gamma t)$.

19. Le système d'équations sans second membre n'admet de solutions non nulles que si le déterminant est nul :

$$\det \begin{pmatrix} 2\tilde{\Delta} - j\gamma_1 & \Omega_1 \\ \Omega_1 & 2\tilde{\Delta} - j\gamma_2 \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow 4\tilde{\Delta}^2 - 2j(\gamma_1 + \gamma_2)\tilde{\Delta} - \gamma_1\gamma_2 - \Omega_1^2 = 0$$

Discriminant réduit : $4\Omega_1^2 - (\gamma_1 - \gamma_2)^2$

20. (a) Couplage faible : $\Omega_1 < \Omega_{c1} = |\gamma_1 - \gamma_2|/2$

$$\tilde{\Delta} = j\frac{(\gamma_1 + \gamma_2)}{4} \pm \frac{j}{2}\sqrt{\left(\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2}\right)^2 - \Omega_1^2}$$

D'où les valeurs de $\omega_{\pm} = \Re[\omega_0 + \tilde{\Delta}]$ et $\gamma_{\pm} = 2\Im[\omega_0 + \tilde{\Delta}]$

$$\omega_{\pm} = \omega_0 \quad \gamma_{\pm} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2}\right)^2 - \Omega_1^2}$$

Les deux modes propres approchés ont la même pulsation ω_0 , et des coefficients d'amortissement différents, qui varient de γ_1 et γ_2 à couplage nulle, jusqu'à la valeur commune $(\gamma_1 + \gamma_2)/2$ lorsque le couplage Ω_1 atteint la valeur critique Ω_{c1} .

(b) Couplage fort : $\Omega_1 > \Omega_{c1} = |\gamma_1 - \gamma_2|/2$

$$\tilde{\Delta} = j\frac{(\gamma_1 + \gamma_2)}{4} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\Omega_1^2 - \left(\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2}\right)^2}$$

$$\omega_{\pm} = \omega_0 \pm \frac{1}{2}\sqrt{\Omega_1^2 - \left(\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2}\right)^2} \quad \gamma_{\pm} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} = \gamma$$

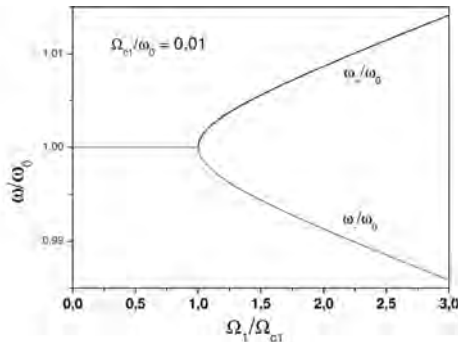
Les deux modes propres approchées ont des pulsations dont l'écart augmente avec le couplage, et possèdent le même coefficient d'amortissement, égal à la moyenne des coefficients d'amortissement des deux circuits non couplés.

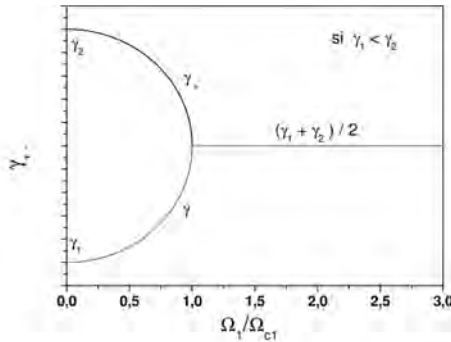
21.

$$\frac{\omega_{\pm}}{\omega_0} = 1 \pm \frac{1}{2} \frac{\Omega_{c1}}{\omega_0} \sqrt{\left(\frac{\Omega_1}{\Omega_{c1}}\right)^2 - 1}$$

22.

$$\gamma_{\pm} = \gamma \pm \Omega_{c1} \sqrt{1 - \left(\frac{\Omega_1}{\Omega_{c1}}\right)^2}$$





3.2 Evolution temporelle en couplage fort

23. La solution générale est donc de la forme :

$$i_1(t) = A_+ \exp(-\frac{\gamma}{2}t) \cos(\omega_+ t + \varphi_+) + A_- \exp(-\frac{\gamma}{2}t) \cos(\omega_- t + \varphi_-)$$

$$i_2(t) = -A_+ \exp(-\frac{\gamma}{2}t) \cos(\omega_+ t + \varphi_+) + A_- \exp(-\frac{\gamma}{2}t) \cos(\omega_- t + \varphi_-)$$

24. (a)

$$i_1(t) = A_+ \exp(-\frac{\gamma}{2}t) \cos(\omega_+ t + \varphi_+) \quad \text{et} \quad i_2(t) = -A_+ \exp(-\frac{\gamma}{2}t) \cos(\omega_+ t + \varphi_+)$$

Courants de même amplitude et en opposition de phase.

(b)

$$i_1(t) = A_- \exp(-\frac{\gamma}{2}t) \cos(\omega_- t + \varphi_-) \quad \text{et} \quad i_2(t) = A_- \exp(-\frac{\gamma}{2}t) \cos(\omega_- t + \varphi_-)$$

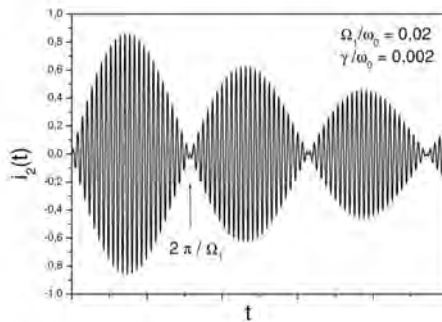
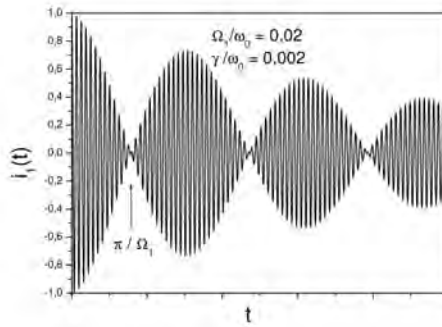
Courants de même amplitude et de même phase.

25. Avec les conditions initiales choisies :

$$i_1(t) = \frac{i_0}{2} \exp(-\frac{\gamma}{2}t) [\cos(\omega_+ t) + \cos(\omega_- t)] = i_0 \exp(-\frac{\gamma}{2}t) \cos(\frac{\sqrt{\Omega_1^2 - \Omega_{cl}^2}}{2} t) \cos(\omega_0 t)$$

$$i_2(t) = \frac{i_0}{2} \exp(-\frac{\gamma}{2}t) [-\cos(\omega_+ t) + \cos(\omega_- t)] = i_0 \exp(-\frac{\gamma}{2}t) \sin(\frac{\sqrt{\Omega_1^2 - \Omega_{cl}^2}}{2} t) \sin(\omega_0 t)$$

26. Evolution des courants (on suppose $\Omega_1 \gg \Omega_{c1}$)



27. Phénomène de battement. Chacun des courants est la somme de deux courants sinusoïdaux de pulsations différentes mais de même amortissement.

- L'énergie est entièrement passée au circuit 2 au bout d'un temps égal à π/Ω_1 .
- Elle est entièrement revenue au circuit 1 au bout de d'un temps égal à $2\pi/\Omega_1$. Seule la phase du courant a changé de π .

3.3 Préparation du système dans un état déterminé

- impulsion π : durée π/Ω_1
- impulsion $\frac{\pi}{2}$; durée $\pi/(2\Omega_1)$

Deuxième partie

Couplage fort lumière-matière en cavité

1 Caractéristiques de la cavité sans oscillateurs

1.1 Accord de phase et finesse

29.

$$\Phi(\omega) = \frac{\omega}{c} 2n_B L$$

30. (a)

$$A_{1s} = t'_1 A'_C - r_1 A_{1e}$$

$$A_C = r_1 A'_C + t_1 A_{1e}$$

(b)

$$A'_C = r_2 \exp[j\Phi(\omega)] A_C$$

(c)

$$A_{2s} = t'_2 \exp[j\Phi(\omega)/2] A_C$$

(d)

$$A_C = r_1 r_2 \exp[j\Phi(\omega)] A_C + t_1 A_{1e} \Rightarrow A_C = \frac{t_1}{1 - r_1 r_2 \exp[j\Phi(\omega)]} A_{1e}$$

$$\Rightarrow A_{2s} = \frac{t_1 t'_2 \exp[j\Phi(\omega)/2]}{1 - r_1 r_2 \exp[j\Phi(\omega)]} A_{1e}$$

31.

$$T_C^{sins}(\omega) = \left| \frac{A_{2s}}{A_{1e}} \right|^2 = \frac{T^2}{[1 - R]^2 + 4R \sin^2(\Phi(\omega)/2)}$$

32. (a) $\Phi(\omega_0) = p2\pi$ avec p entier.

(b)

$$\Delta_{ISL} = \omega_{m+1} - \omega_m = 2\pi \frac{c}{2Ln_B}$$

(c)

$$T_{Cmax} = \frac{T^2}{(1 - R)^2}$$

33.

$$\varepsilon(\omega) = \Phi(\omega) - \Phi(\omega_m) = (\omega - \omega_m) \frac{2Ln_B}{c} = (\omega - \omega_m) \frac{2\pi}{\Delta_{ISL}}$$

34.

$$\varepsilon(\omega) = 2\pi \frac{\Delta}{\Delta_{ISL}} \ll 1 \Rightarrow \sin^2(\Phi(\omega)/2) = \sin^2(\varepsilon(\omega)/2) \sim (\varepsilon(\omega)/2)^2 \text{ d'où le résultat.}$$

35. (a)

$$T_C^{\text{sans}}(\pm \frac{\gamma_C}{2}) = \frac{T_{C\text{max}}}{2}$$

(b)

$$\gamma_C = \frac{1-R}{\pi\sqrt{R}} \Delta_{ISL} = \frac{c}{n_B L} \frac{1-R}{\sqrt{R}}$$

(c)

$$\bar{F} = \pi \frac{\sqrt{R}}{1-R}$$

1.2 Durée de vie du mode de cavité

36. $\tau = 2L_{0B}/c$

37. On obtient un mode (quasi-stationnaire) dans la cavité, dont l'amplitude va décroître lentement dans le temps.

38.

$$A'_C(t) = r_2 A_C(t - \tau)$$

39.

$$A_C(t) = r_1 A'_C(t) \Rightarrow A_C(t) = r_1 r_2 A_C(t - \tau) = R A_C(t - \tau)$$

40.

$$\begin{aligned} \Rightarrow A_C(t) - A_C(t - \tau) &= -[1 - R] A_C(t - \tau) \sim -[1 - R] A_C(t) \\ \Rightarrow \frac{dA_C}{dt} &\sim \frac{A_C(t) - A_C(t - \tau)}{\tau} = -\frac{[1 - R]}{\tau} A_C(t) \end{aligned}$$

41. D'où $\frac{\gamma}{2} = \frac{1-R}{\tau}$.42. l'amplitude dans la cavité décroît en $\exp(-\frac{\gamma}{2}t)$ et l'énergie en $\exp(-\gamma t)$

$$\gamma = 2 \frac{1-R}{\tau} = \frac{2(1-R)c}{2Ln_B} \sim \gamma_C \text{ car } \sqrt{R} \sim 1$$

43. $A_{2s} = I'_2 A_C$ varie en $\exp(-\frac{\gamma_C}{2}t)$. D'où $I_s(t) = I_0 \exp(-\gamma_C t)$ et la durée caractéristique du signal est $\delta T = 1/\gamma_C$.

2 Oscillateurs de Lorentz

2.1 Electron élastiquement lié

44.

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} + m\gamma_A \vec{v} + m\omega_0^2 \vec{r} = -e\vec{E}(t)$$

45.

$$\tilde{\chi} = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{\omega^2 + j\omega\gamma_A - \omega_0^2} = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\omega\gamma_A - \omega_0^2}$$

46. Dans un domaine spectral étroit autour de la pulsation ω_0 ,

$$\tilde{\chi} = \frac{\omega_p^2}{\omega_0} \frac{1}{2\Delta + j\gamma_A}$$

2.2 Absorption et dispersion

47. Sachant que la partie réelle de \tilde{n} est positive,

$$\tilde{n} = \tilde{\epsilon}_r^{1/2} = \epsilon_{rB}^{1/2} \left(1 + \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{\epsilon_{rB}}\right)^{1/2} = \epsilon_{rB}^{1/2} \left(1 + \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{2\epsilon_{rB}}\right) = \sqrt{\epsilon_{rB}} + \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{2\sqrt{\epsilon_{rB}}}$$

48.

$$n = \Re[\tilde{n}] \quad \alpha = 2 \frac{\omega}{c} \Im[\tilde{n}] \sim 2 \frac{\omega_0}{c} \Im[\tilde{n}] \quad \text{au voisinage de la résonance}$$

49.

$$\begin{aligned} \tilde{n} &= n_B - \frac{1}{2n_B} \frac{\omega_p^2}{\omega_0} \frac{1}{2\Delta + j\gamma_A} = n_B - \frac{1}{2n_B} \frac{\omega_p^2}{\omega_0} \frac{2\Delta - j\gamma_A}{4\Delta^2 + \gamma_A^2} \\ &= n_B - \frac{1}{n_B} \frac{\omega_p^2}{\omega_0} \frac{\Delta}{4\Delta^2 + \gamma_A^2} + j \frac{1}{2n_B} \frac{\omega_p^2}{\omega_0} \frac{\gamma_A}{4\Delta^2 + \gamma_A^2} \end{aligned}$$

D'où les relations demandées en posant :

$$\alpha_0 = \frac{\omega_p^2}{n_B c \gamma_A}$$

50.

$$\alpha_0 = \frac{N e^2}{m \epsilon_0 n_B c \gamma_A}$$

α_0 est proportionnel à N .

51. La largeur à mi-hauteur du pic d'absorption est γ_A .

3 Caractéristiques de la cavité avec oscillateurs

3.1 Effet de la dispersion

52.

$$\Phi(\omega) = \frac{\omega}{c} 2Ln(\omega)$$

53. (a) La cavité vide étant accordée pour la pulsation ω_0 , elle le reste en présence des oscillateurs car $n(\omega_0) = n_B$

$$\Phi(\omega_0) = \frac{\omega_0}{c} 2Ln(\omega_0) = p2\pi \quad \text{avec } p \text{ entier}$$

(b) La relation d'accord de phase est donc

$$\Phi(\omega) = \frac{\omega}{c} 2Ln(\omega) = p2\pi = \frac{\omega_0}{c} 2Ln(\omega_0) \quad \text{donc} \quad n(\omega) = n_B \frac{\omega_0}{\omega}$$

(c) Il y a trois solutions si le terme résonnant est suffisamment fort.

54. Le désaccord de phase $\varepsilon(\omega)$ s'écrit :

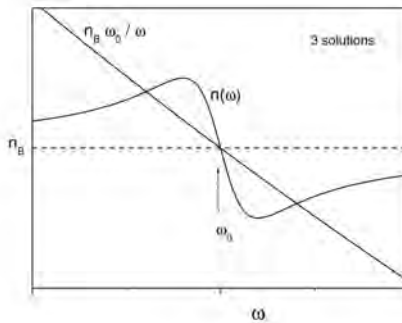
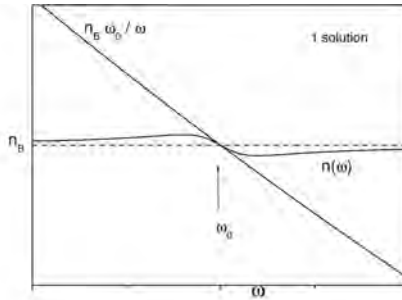
$$\varepsilon(\omega) = \Phi(\omega) - \Phi(\omega_0) = (\omega - \omega_0) \frac{2Ln_B}{c} + \frac{\omega}{c} 2L[n(\omega) - n_B]$$

55.

$$\varepsilon(\omega) = 2\pi \frac{\Delta}{\Delta_{ISL}} - 2\alpha_0 L \frac{\Delta \gamma_A}{4\Delta^2 + \gamma_A^2} = 2\pi \frac{\Delta}{\Delta_{ISL}} \left[1 - \frac{\beta^2}{4\Delta^2 + \gamma_A^2} \right]$$

avec

$$\beta = \sqrt{\frac{F\alpha_0 L \gamma_A \gamma_C}{\pi}}$$



56.

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi c}{2Ln_B n_B c \gamma_A} \frac{\omega_p^2 L \gamma_A}{\pi}} = \frac{\omega_p}{n_B}$$

57.

$$\varepsilon(\omega) = 0 \Rightarrow \Delta = 0 \text{ ou } 4\Delta^2 + \gamma_A^2 = \beta^2$$

Pour $\beta < \beta_c = \gamma_A$: une seule solution en $\Delta = 0$.

Pour $\beta > \beta_c = \gamma_A$: trois solutions en $\Delta = 0$ et en $\Delta = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\beta^2 - \gamma_A^2}$.

58. β varie comme \sqrt{N} . Il faut choisir une concentration élevée.
 59. Le pic d'absorption à $\Delta = 0$ supprime la résonance centrale.

3.2 Effets de la dispersion et de l'absorption

60. Il suffit de pondérer les amplitudes d'un facteur $\exp(-\alpha(\omega)L/2)$ pour un aller.
 61. immédiat.
 62. On obtient successivement :

$$1 - R + \alpha(\omega)L = \frac{\pi}{\Delta_{ISL}} \left[\gamma_C + \frac{\beta^2 \gamma_A}{4\Delta^2 + \gamma_A^2} \right]$$

$$T_C(\Delta) = \left(\frac{\Delta_{ISL}}{\pi} \right)^2 \frac{T^2}{\left[\gamma_C + \frac{\beta^2 \gamma_A}{4\Delta^2 + \gamma_A^2} \right]^2 + 4\Delta^2 \left[1 - \frac{\beta^2}{4\Delta^2 + \gamma_A^2} \right]^2}$$

En remplaçant $4\Delta^2$ par $u - \gamma_A^2$ et en développant, on obtient l'expression :

$$T_C^{avec}(\Delta) = T_C^{max} \frac{\gamma_C^2}{u - (2\beta^2 + \gamma_A^2 - \gamma_C^2) + \beta^2(\beta^2 + 2\gamma_A^2 + 2\gamma_A\gamma_C)/u}$$

D'où la relation proposée.

(a)

$$\frac{dT_C}{d\Delta} = \frac{dT_C}{du} \frac{du}{d\Delta} = 8\Delta \frac{dT_C}{du} = 0 \rightarrow 1 - (\Omega^2 + \gamma_A^2)^2/u^2 = 0 \text{ ou } \Delta = 0$$

Donc $\Delta_{\pm} = \pm\Omega/2$ ou $\Delta = 0$.

(b) Lorsque β est grand devant γ_A et γ_C , on a

$$\Omega^2 = \sqrt{\beta^2(\beta^2 + 2\gamma_A^2 + 2\gamma_A\gamma_C)} - \gamma_A^2 \sim \beta^2 + \gamma_A\gamma_C$$

(c)

$$\frac{T_C(\Delta_{\pm})}{T_{Cmax}} = \frac{\gamma_C^2}{\Omega^2 + \gamma_A^2 - (2\beta^2 + \gamma_A^2 - \gamma_C^2) + \Omega^2 + \gamma_A^2}$$

Sachant que $\Omega^2 + \gamma_A^2 \sim \beta^2 + \gamma_A\gamma_C + \gamma_A^2$, la hauteur des pics s'écrit simplement :

$$T_C(\Delta_{\pm}) \sim T_{Cmax} \frac{\gamma_C^2}{(\gamma_A + \gamma_C)^2}$$

(d) On a $u(\Omega/2 + \eta) = (\Omega^2 + \gamma_A^2) + 4\Omega\eta + 4\eta^2$

Un développement à l'ordre 2 en η donne

$$(\Omega^2 + \gamma_A^2)^2/u = (\Omega^2 + \gamma_A^2) - 4\Omega\eta - 4\eta^2 + 16\Omega^2\eta^2/(\Omega^2 + \gamma_A^2). \text{ D'où}$$

$$\frac{T_C(\Omega/2 + \eta)}{T_{Cmax}} = \frac{\gamma_C^2}{2(\Omega^2 + \gamma_A^2) - (2\beta^2 + \gamma_A^2 - \gamma_C^2) + 16\Omega^2\eta^2/(\Omega^2 + \gamma_A^2)}$$

$$= \frac{\gamma_C^2}{(\gamma_A + \gamma_C)^2 + 16\Omega^2\eta^2/(\Omega^2 + \gamma_A^2)}$$

Les pics ont une forme lorentzienne.

(e) Donc $T_C(\Delta)$ chute d'un facteur deux quand $(\gamma_A + \gamma_C)^2 = 16\Omega^2\eta^2/(\Omega^2 + \gamma_A^2)$. Sachant que $\Omega^2/(\Omega^2 + \gamma_A^2) \sim 1$, on obtient.

$\eta = \pm(\gamma_A + \gamma_C)/4$ et la largeur du pic vaut $2|\eta|$ soit

$$\gamma_{AC} = \frac{\gamma_A + \gamma_C}{2}$$

La largeur du pic de transmission est donc égale à la demi-somme des largeurs du pic d'absorption et du pic de transmission de la cavité hors résonance.

63. (a) On mesure sur la figure la figure 4.a) la largeur à mi-hauteur du mode de la cavité vide $\gamma_C/(2\pi) = 30$ MHz.

(b) Pour la cavité traversée par le jet, on mesure sur la figure 4.b) : distance entre les pics de transmission de la cavité : $\frac{\Omega}{2\pi} = 140$ MHz ; largeur des pics : $\frac{\gamma_{AC}}{2\pi} = 25$ MHz hauteur des pics de transmission : $T_C(\Delta \pm) = 0,37$.

Les valeurs calculées sont :

$$\frac{\beta}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F\alpha_0 L \gamma_A \gamma_C}{\pi}} = 138 \text{ MHz} \quad \text{et} \quad \frac{\Omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\beta^2 + \gamma_A \gamma_C} = 140 \text{ MHz}$$

$$\gamma_{AC} = (\gamma_A + \gamma_C)/2 = (20 + 30)/2 = 25 \text{ MHz.}$$

$$\frac{T_C(\Delta_{\pm})}{T_{Cmax}} \sim \frac{\gamma_C^2}{(\gamma_A + \gamma_C)^2} = \frac{30}{(20 + 30)^2} = 0,36$$

3.3 Evolution temporelle de l'intensité en sortie de cavité

64.

$$\Delta t \ll \frac{2\pi}{\Omega}$$

65.

$$E_{2s}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} t_C(\omega) E_e(\omega) \exp(-j\omega t) d\omega = TF[t_C(\omega) E_e(\omega)] = TF[t_C(\omega)] \otimes TF[E_e(\omega)]$$

L'impulsion étant très brève, $TF[E_e(\omega)] \sim E_0 \delta(t)$ et $E_{2s}(t)$ se réduit à $TF[t_C(\omega)]$. Sachant que $t_C(\omega)$ est de la forme

$$t_C(\omega) = \left[\delta\left(\omega_0 + \frac{\Omega}{2}\right) + \delta\left(\omega_0 - \frac{\Omega}{2}\right) \right] \otimes [\text{pic de largeur } \gamma_{AC} \text{ centré à } \omega = 0]$$

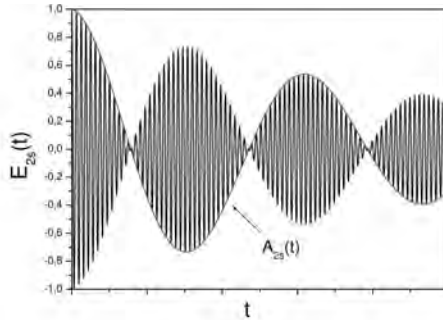
sa transformée de Fourier s'écrit :

$$TF[t_C(\omega)] = \left[\exp(-j(\omega_0 + \frac{\Omega}{2})t) + \exp(-j(\omega_0 - \frac{\Omega}{2})t) \right] \times [\text{enveloppe de largeur } \sim \frac{1}{\gamma_{AC}}] \\ = \exp[-j\omega_0 t] \times 2 \cos\left(\frac{\Omega}{2}t\right) \times [\text{pic temporel de largeur } \sim \frac{1}{\gamma_{AC}} \text{ centré à } t = 0] = E_{2s}(t)$$

66. L'enveloppe est de la forme :

$$A_{2s}(t) = 2 \cos\left(\frac{\Omega}{2}t\right) \times [\text{pic temporel de largeur } \sim \frac{1}{\gamma_{AC}} \text{ centré à } t = 0]$$

Les variations de $E_{2s}(t)$ sont analogues à celles de $i_2(t)$:



67. L'intensité $I_s(t)$ mesurée en sortie est de la forme :

$$I_s(t) = I_0[\cos^2(\frac{\Omega}{2}t)] \times [\text{terme d'amortissement de durée } \sim \frac{1}{\gamma_{AC}}]$$

C'est une impulsion de durée caractéristique $\delta T' = 1/\gamma_{AC}$, et qui présente des oscillations de période $T_{osc} = 2\pi/\Omega$.

68. La période d'oscillation est $T_{osc} = 0,9$ ps et la durée de vie est $\delta T' = 4,5/\ln(20) = 1,5$ ps. D'où

$$\frac{\Omega}{2\pi} = \frac{1}{T_{osc}} = 1,1 \cdot 10^{12} \text{ Hz} \quad \text{et} \quad \frac{\gamma_{AC}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi \tau} = 1,2 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$$

69. $\tau = 2Ln_B/c < \Delta t < 2\pi\Omega = T_{osc}$ soit, en prenant $n_B = 3$, $10^{-13} \text{ s} < \Delta t < 10^{-11} \text{ s}$.

Troisième partie

Couplage entre états quantiques

1 Couplage entre deux états discrets

70.

$$\hbar\omega_{\pm} = \hbar\omega_0 \pm \frac{\hbar}{2}\Omega_1$$

71.

$$|\psi_+ \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|e, 0 \rangle + |g, 1 \rangle] \quad \text{et} \quad |\psi_- \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|e, 0 \rangle - |g, 1 \rangle]$$

72.

$$|\psi(0) \rangle = |e, 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\psi_+ \rangle + |\psi_- \rangle]$$

$$|\psi(t) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[e^{-j\omega_+ t}|\psi_+ \rangle + e^{-j\omega_- t}|\psi_- \rangle] = \frac{e^{-j\omega_0 t}}{\sqrt{2}}[e^{-j\frac{\Omega_1}{2}t}|\psi_+ \rangle + e^{+j\frac{\Omega_1}{2}t}|\psi_- \rangle]$$

$$|\psi(t)\rangle = e^{-j\omega_0 t} \left[\cos\left(\frac{\Omega_1 t}{2}\right) |e, 0\rangle - j \sin\left(\frac{\Omega_1 t}{2}\right) |g, 1\rangle \right]$$

73.

$$\langle e, 0 | \psi(t) \rangle = e^{-j\omega_0 t} \cos\left(\frac{\Omega_1 t}{2}\right)$$

$$P_C(t) = |\langle e, 0 | \psi(t) \rangle|^2 = \cos^2\left(\frac{\Omega_1 t}{2}\right) = \frac{1 + \cos(\Omega_1 t)}{2}$$

74. (a) Le système se retrouve dans l'état $|g, 1\rangle$ (à un facteur de phase près) si $\Omega_1 t_1 = \pi$.
 (b) Si $\Omega_1 t_1 = \pi/2$,

$$|\psi(t_1)\rangle = e^{-j\omega_0 t_1} \frac{1}{\sqrt{2}} [|e, 0\rangle - j|g, 1\rangle]$$

et $|\psi(t)\rangle$ n'évoluera plus aux instants postérieurs, alors que l'atome s'éloigne de la cavité. On a un état intriqué atome-photon, avec des corrélations non locales entre l'atome et la cavité. Si on mesure l'atome dans son état excité, alors la cavité est vide. Inversement si on mesure l'atome dans son état fondamental, alors il y a un photon dans la cavité.

75. Les fréquences de transmission de la cavité correspondent approximativement aux fréquences des états stationnaires du système atome - mode électromagnétique de cavité.

2 Couplage d'un état discret à un continuum large

76.

$$j\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} = (H_0 + H_1)|\Psi(t)\rangle$$

77. En projetant sur $|i\rangle$ et $|k\rangle$, on obtient :

$$j\hbar \frac{dc_i(t)}{dt} = \sum_k e^{j(\omega_i - \omega_k)t} c_k(t) v^*$$

$$j\hbar \frac{dc_k(t)}{dt} = e^{j(\omega_k - \omega_i)t} c_i(t) v$$

78.

$$j\hbar \frac{dc_i(t)}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{j(\omega_i - \omega_k)t} c_k(t) v^* \rho_0 d(\hbar\omega_k)$$

79. (a) Compte tenu des conditions initiales :

$$c_k(t) = \int_0^t dt' c_i(t') e^{j(\omega_k - \omega_i)t'} \frac{v}{j\hbar}$$

(b)

$$\frac{dc_i(t)}{dt} = \int d(\hbar\omega_k) \frac{v^* \rho_0}{j\hbar} e^{-j(\omega_i - \omega_k)t} \int_0^t dt' c_i(t') e^{j(\omega_k - \omega_i)t'} \frac{v}{j\hbar}$$

80.

$$\begin{aligned} \frac{dc_i(t)}{dt} &= -\frac{|v|^2 \rho_0}{\hbar} \int_0^t dt' c_i(t') \int_{-\infty}^{+\infty} d(\omega_k) e^{j(\omega_i - \omega_k)(t-t')} \\ &= -\frac{|v|^2 \rho_0}{\hbar} \int_0^t dt' c_i(t') 2\pi \delta(t-t') = -\frac{2\pi |v|^2 \rho_0}{\hbar} \frac{c_i(t)}{2} \end{aligned}$$

Le facteur 1/2 vient du fait que le Dirac est pris à un bord du domaine d'intégration.

81.

$$D'où \quad \frac{dc_i(t)}{dt} = -\frac{\Gamma}{2} c_i(t) \quad \text{avec} \quad \Gamma = \frac{2\pi |v|^2 \rho_0}{\hbar}$$

82. En intégrant : $c_i(t) = \exp(-\frac{\Gamma}{2}t)$. D'où $P(t) = |c_i(t)|^2 = \exp(-\Gamma t)$

83. la durée de vie du système préparé dans l'état $|i\rangle$ est $1/\Gamma$.

84.

$$\text{Proba par unité de temps : } p = -\frac{dP_i(t)}{dt} = \Gamma \exp(-\Gamma t) \sim \Gamma$$

On retrouve bien la règle d'or de Fermi adaptée à ce cas particulier de densité d'état constante :

$$p = \frac{2\pi}{\hbar} |v|^2 \rho_0$$

85.

$$c_k(t) = \int_0^t dt' e^{j(\omega_k - \omega_i + j\Gamma/2)t'} \frac{v}{j\hbar} \quad \text{d'où le résultat.}$$

86.

$$dP = |c_k(t)|^2 \rho_0 d(\hbar\omega) = \frac{|v|^2}{\hbar^2} \frac{1}{(\omega_k - \omega_i)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \rho_0 d(\hbar\omega)$$

La loi de probabilité est lorentzienne, de largeur à mi-hauteur Γ . La "désintégration" de l'état discret vers le continuum donne un profil de raie d'émission de forme lorentzienne.

3 Transition couplage faible - couplage fort

87.

$$\frac{dc_i(t)}{dt} = \int d(\hbar\omega) \frac{v^*}{j\hbar} \frac{\rho_0}{1 + [(\omega_f - \omega_i)/(\gamma/2)]^2} e^{j(\omega_i - \omega_k)t} \int_0^t dt' c_i(t') e^{j(\omega_k - \omega_i)t'} \frac{v}{j\hbar}$$

88.

$$\begin{aligned} \frac{dc_i(t)}{dt} &= -\frac{|v|^2 \rho_0}{\hbar} \int_0^t dt' c_i(t') \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{1}{1 + [(\omega_f - \omega_i)/(\gamma/2)]^2} e^{j(\omega_i - \omega_k)(t-t')} \\ &= -\frac{|v|^2 \rho_0}{\hbar} \int_0^t dt' c_i(t') \pi \frac{\gamma}{2} e^{-\gamma(t-t')/2} \end{aligned}$$

89.

$$\frac{d^2 c_i(t)}{dt^2} = -\frac{|v|^2 \rho_0}{\hbar} \pi \frac{\gamma}{2} \frac{d}{dt} [e^{-\gamma t/2} \int_0^t dt' c_i(t') e^{\gamma t'/2}] = -\frac{\gamma}{2} \frac{dc_i(t)}{dt} - \frac{|v|^2 \rho_0}{\hbar} \pi \frac{\gamma}{2} c_i(t)$$

D'où

$$\frac{d^2 c_i(t)}{dt^2} + \frac{\gamma}{2} \frac{dc_i(t)}{dt} + \frac{\Gamma\gamma}{4} c_i(t) = 0$$

90.

$$j\hbar \frac{dc_i(t)}{dt}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{j(\omega_i - \omega_k)0} c_k(0) v^* \rho_0 d(\hbar\omega_k) = 0$$

car tous les $c_k(0)$ sont nuls.

91. Cas du couplage faible : $\Gamma < \gamma/4$.

(a)

$$c_i(t) = e^{-\gamma t/4} \left[\cosh \frac{\sqrt{\gamma^2/4 - \gamma\Gamma}t}{2} + \frac{\gamma/2}{\sqrt{\gamma^2/4 - \gamma\Gamma}} \sinh \frac{\sqrt{\gamma^2/4 - \gamma\Gamma}t}{2} \right]$$

(b) $\Gamma \ll \gamma/4$ et $t \gg 1/\gamma$, on retrouve la loi : $c_i(t) \sim e^{-\Gamma t/2}$

92. Cas du couplage fort : $\Gamma > \gamma/4$.

(a)

$$c_i(t) = e^{-\gamma t/4} \left[\cos \frac{\sqrt{\gamma\Gamma - \gamma^2/4}t}{2} + \frac{\gamma/2}{\sqrt{\gamma\Gamma - \gamma^2/4}} \sin \frac{\sqrt{\gamma\Gamma - \gamma^2/4}t}{2} \right]$$

(b) Pour $\Gamma \gg \gamma/4$: $c_i(t) \sim e^{-\gamma t/4} \left[\cos \frac{\sqrt{\gamma\Gamma}t}{2} \right]$

(c)

$$P(t) = |c_i(t)|^2 = e^{-\gamma t/2} \left[\cos^2 \frac{\sqrt{\gamma\Gamma}t}{2} \right] = e^{-\gamma t/2} \frac{1 + \cos(\sqrt{\gamma\Gamma}t)}{2}$$

(d)

La pulsation est : $\Omega = \sqrt{\gamma\Gamma}$ et le coefficient d'amortissement vaut $\gamma/2$

(e)

$$\Omega = \frac{2|v|}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{2} \rho_0(\hbar\gamma)} = \frac{2|v|}{\hbar} \sqrt{N}$$

D'où $N = (\pi/2)\rho_0(\hbar\gamma)$.

En utilisant la relation (3) du formulaire :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d(\hbar\omega) \frac{\rho_0}{1 + [(\omega_f - \omega_i)/(\gamma/2)]^2} = (\pi/2)\rho_0(\hbar\gamma) = N$$

N est le nombre total d'états du continuum. Pour $N=1$, on retrouve bien la pulsation

$$\Omega_1 = \frac{2|v|}{\hbar}$$

93.

- (a) En couplage faible, la très grande durée de vie $1/\gamma_A$ de l'état excité atomique dans l'espace libre, chute à la valeur $1/\Gamma$ pour l'atome en cavité. L'effet de la cavité est de réduire le temps de vie radiatif.
- (b) Le coefficient d'amortissement de l'état excité de l'atome isolé est pratiquement nul : $\gamma_A \approx 0$. Le coefficient d'amortissement du mode de cavité est γ , que nous noterons γ_C par analogie avec la deuxième partie. L'énergie passe alternativement de la matière à la lumière (à la pulsation Ω), et présente un coefficient d'amortissement $\gamma_C/2$, plus faible car l'énergie ne passe que "la moitié du temps" sous forme de photon. D'où le rétrécissement des pics de transmission.

On retrouve bien, pour ce système composite atome-cavité, le coefficient d'amortissement calculé dans la Deuxième partie : $\gamma_{AC} = (\gamma_A + \gamma_C)/2 \sim \gamma_C/2$.

Agrégation de sciences physiques

Concours externe

OPTION B : CHIMIE

Problème de chimie ♦ Session : 2009

PREMIÈRE PARTIE

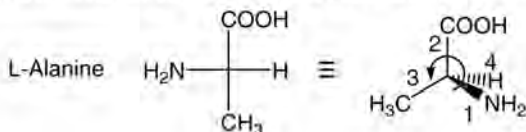
I. Les acides aminés

1/ Généralités

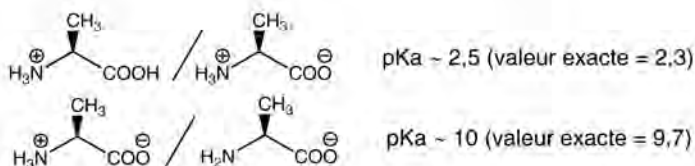
I.1.a Il existe vingt acides aminés différents présents dans les protéines humaines.

I.1.b La proline étant le seul acide aminé avec un azote secondaire, son spectre IR ne possèdera qu'une seule bande d'élongation N-H (vers $3100-3500\text{ cm}^{-1}$), ce qui le distinguera des autres qui posséderont deux bandes (élongations symétriques et antisymétriques des deux liaisons N-H).

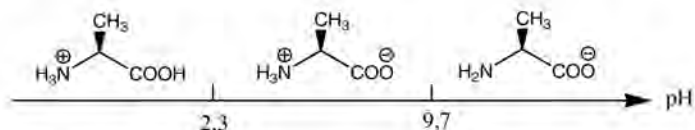
I.1.c La configuration L pour un acide aminé signifie que dans une représentation de Fischer, le groupement NH_2 se situe à gauche. Le carbone asymétrique de la L-alanine est de configuration S comme le montre le schéma ci-dessous.



I.1.d



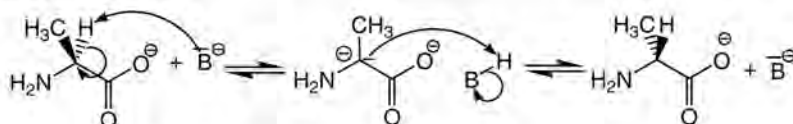
I.1.e



I.1.f Le point isoélectrique d'un acide aminé correspond au pH auquel la charge totale de la molécule zwitterionique est nulle. Sa valeur est égale à la demi somme de pK_a des deux couples soit 6 pour l'alanine.

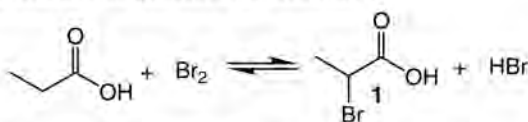
I.1.g Le doublet vers 1,5 ppm correspond aux trois protons du groupement méthyl. Le quadruplet vers 3,8 ppm correspond au proton porté par le carbone asymétrique. La bande large vers 5 ppm correspond aux trois protons de la fonction ammonium.

I.1.h En représentant la base par B⁻, le mécanisme d'épimérisation de l'alanine peut s'écrire comme suit :

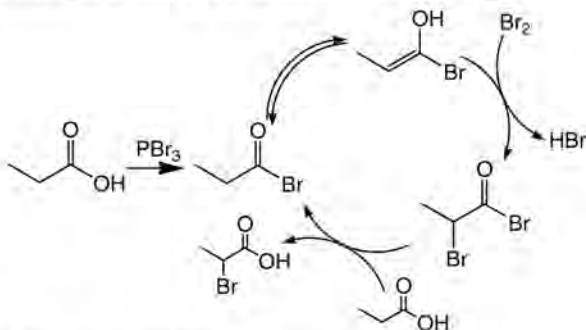


2/ Synthèse non stéréosélective d'un acide aminé

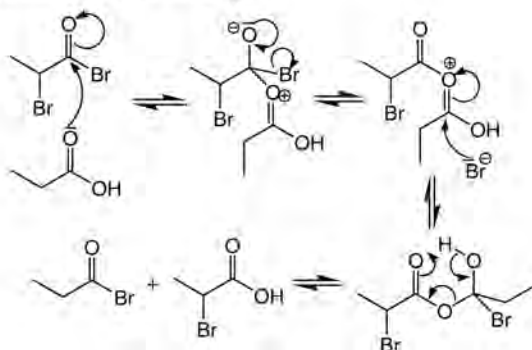
I.2.a Equation de la réaction de formation du composé 1 :



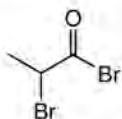
I.2.b Schéma synthétique de la réaction de Hell-Volhard-Zelinsky :



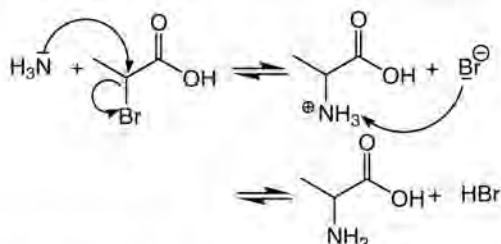
Mécanisme de la dernière étape d'échange :



I.2.c Un excès de tribromure de phosphore aurait agi sur **1** pour former le bromure d'alkanoyle suivant :

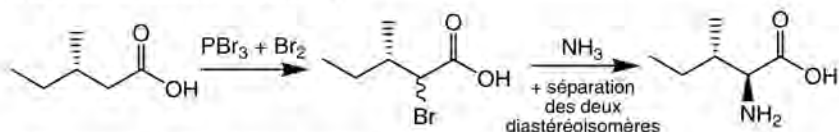


I.2.d Le composé **2** est l'alanine. Sa formation suit un mécanisme de substitution nucléophile :

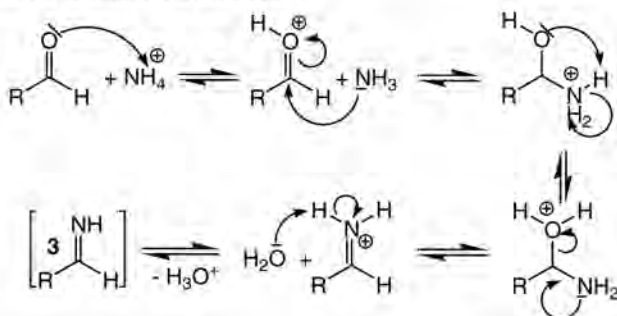


I.2.e Cette synthèse aboutit au mélange racémique de l'alanine. Elle n'est donc pas stéréosélective.

I.2.f La L-isoleucine peut être synthétisée à partir de l'acide (S)-3-méthylpentanoïque selon le schéma réactionnel suivant :



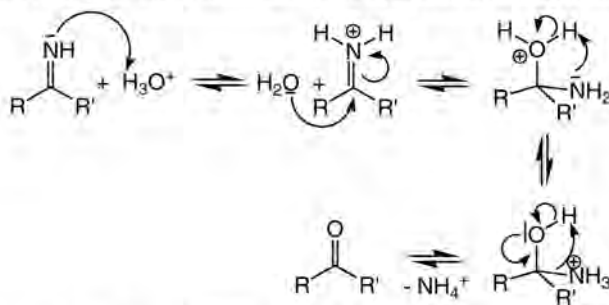
I.2.g Mécanisme de formation du composé **3** :



I.2.h La condensation de la diéthylamine sur l'éthanal génère le groupement énamine suivant :



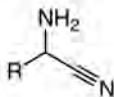
I.2.i En représentant une imine non substituées sur l'azote avec des groupements génériques R et R', on peut écrire le mécanisme d'hydrolyse en milieu acide comme suit :



I.2.j Les imines étant instables, la formation de **4** doit être faite *in situ* juste après l'action du chlorure d'ammonium sur l'aldéhyde. L'imine **3** n'est donc pas isolée.

I.2.k Dans les systèmes **6** et **7**, l'azote de la liaison C=N est relié à un atome inductif attracteur qui va diminuer son caractère basique (on parle d'effet α) et ralentir sa protonation. En supposant que cette étape est l'étape cinétiquement déterminante de l'hydrolyse, on peut en déduire qu'ils sont plus stables vis-à-vis de l'hydrolyse que les imines.

I.2.l Structure du composé **4** :

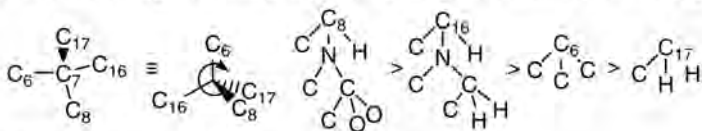


Ce type de composé est un α -aminonitrile.

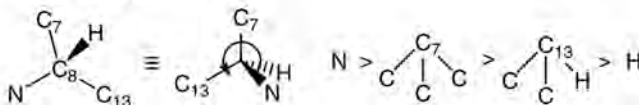
3/ Dédoublément d'un mélange racémique d'acides α -aminés

I.3.a Les carbones 7, 8, 12, 13, 14 et 16 sont asymétriques.

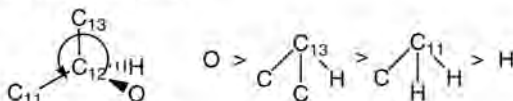
Le carbone 7 est de configuration R (> signifiant 'prioritaire devant' selon les règles CIP) :



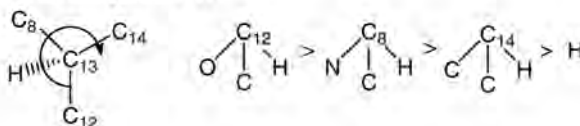
Le carbone 8 est de configuration S :



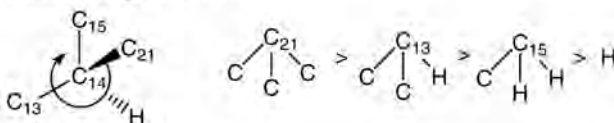
Le carbone 12 est de configuration S :



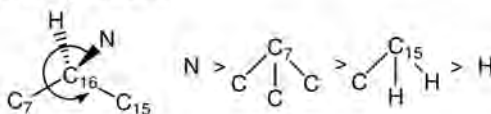
Le carbone 13 est de configuration R :



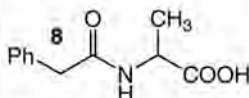
Le carbone 14 est de configuration R :



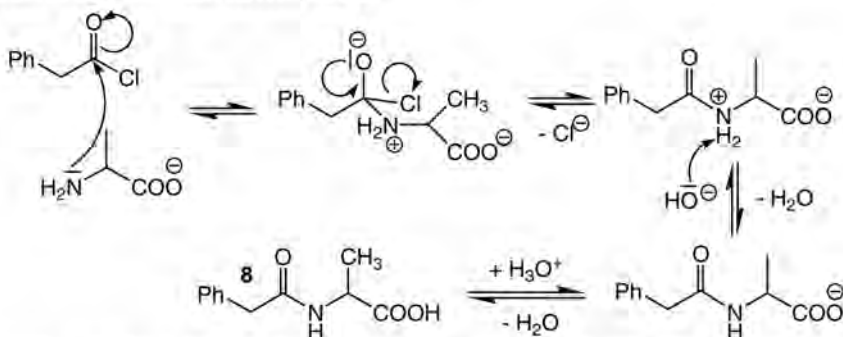
Le carbone 16 est de configuration S :



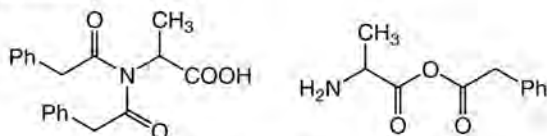
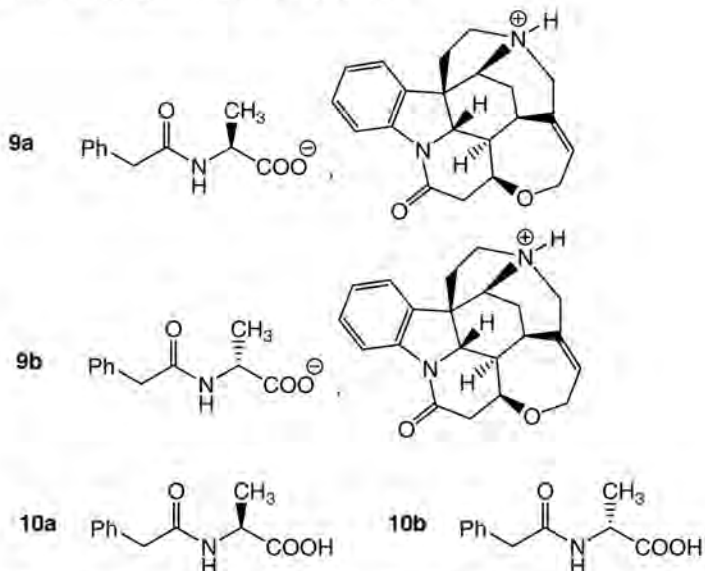
I.3.b Structure du composé **8** :



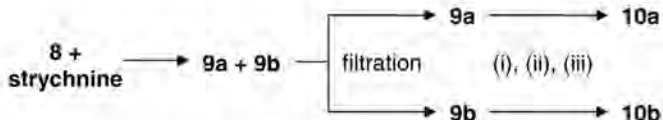
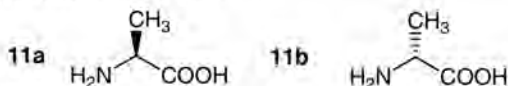
Mécanisme de formation du composé **8** :



I.3.c La base sert à déprotoner le groupement amine pour le rendre nucléophile afin qu'il puisse effectuer la réaction d'addition-élimination. Le traitement à l'acide chlorhydrique sert quant à lui à reprotoner le groupement acide carboxylique pour faire précipiter le produit.

I.3.d Produits secondaires probables :**I.3.e Structures des composés 9a, 9b, 10a et 10b :**

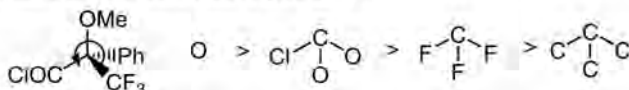
I.3.f Cette méthode consiste à rajouter une molécule énantiopure (la strychnine) à un mélange racémique de manière à former des sels diastéréoisomériques (**9a** et **9b**) qui auront alors des propriétés différentes. Ceci permet ici de les séparer par précipitation et filtration. Chaque sel est ensuite traité séparément : un premier traitement basique (i) sert à déprotoner la strychnine pour la faire précipiter, on l'élimine alors par filtration (ii) et on acidifie le filtrat (iii) pour reprotone l'acide du substrat et le faire précipiter afin de récupérer les deux composés **10a** et **10b** après filtration.

**I.3.g Structure des composés 11a et 11b :**

I.3.h La réaction initiale de N-benzoylation permet de protéger la fonction amine pour qu'elle ne puisse pas jouer le rôle de l'amine de la strychnine et empêcher la formation des sels **9a** et **9b**.

I.3.i La stéréoisomérisie est la relation qui lie des composés qui ont une même formule semi-développée mais un agencement spatial des atomes différent. La diastéréoisomérisie est le cas particulier où ces composés ne sont en plus pas images l'un de l'autre par un miroir plan.

I.3.j Le centre stéréogène du chlorure de l'acide de Mosher est de configuration S (> signifiant 'prioritaire devant' selon les règles CIP) :



I.3.k En faisant réagir le chlorure de l'acide de Mosher avec le mélange racémique d'acides aminés, on forme deux amides diastéréoisomères puisque ces derniers auront au moins deux carbones asymétriques et un seul sera différent (on parle dans ce cas d'épimères). Ces deux composés ayant des propriétés différentes, ils pourront être séparés (par chromatographie ou précipitation...) puis il ne reste qu'à cliver la fonction amide pour régénérer les acides aminés énantiopurs.

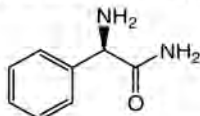
I.3.l La première méthode utilise un agent de dédoublement (la strychnine) qui va effectuer des interactions intermoléculaires diastéréoisomériques avec les deux énantiomères à séparer. Tandis que la deuxième forme deux diastéréoisomères de manière covalente.

4/ Synthèse stéréosélective d'un acide aminé

I.4.a Un auxiliaire chiral est un composé énantiomériquement enrichi qui va être greffé sur un substrat d'intérêt lors d'une synthèse pour induire une chiralité lors des étapes suivantes et ainsi permettre d'effectuer des réactions stéréosélectives sur ce substrat. Une fois ces réactions effectuées, l'auxiliaire est éliminé par le biais d'une réaction de clivage.

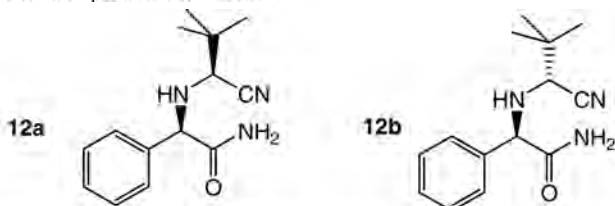
Le principal inconvénient de cette approche est qu'elle rajoute deux étapes à la synthèse : la fixation et le clivage de l'auxiliaire chiral.

I.4.b Représentation de Cram du (R)-2-amino-2-phényléthanamide :



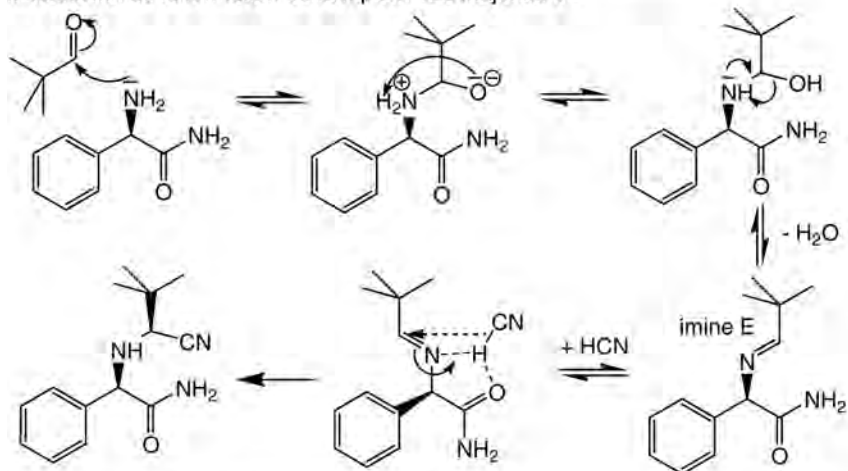
I.4.c La configuration (E) de l'imine intermédiaire est la plus stable car elle permet de réduire l'encombrement stérique en plaçant le groupement 'butyl' du pivaldéhyde le plus loin possible du reste de la molécule.

I.4.d L'acide éthanoïque ($pK_a = 4,8$) réagit *in situ* avec les ions cyanure ($pK_a = 9,2$) selon une réaction acide/base thermodynamiquement très favorable ($K = 10^{4,4}$) pour former l'ion éthanoate et de l'acide cyanhydrique.

1.4.e Structure des composés **12a** et **12b** :

Le composé **12a** obtenu majoritairement possède un nouveau centre stéréogène de configuration S tandis que celui du composé **12b** est de configuration R.

Mécanisme de la formation du composé **12a** majoritaire :



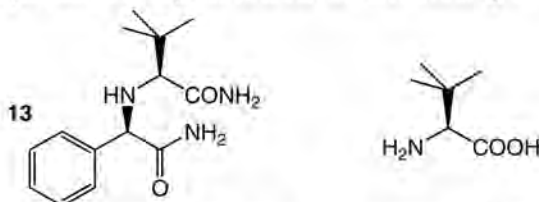
Comme le montre la dernière étape du mécanisme précédent, le proton de l'acide cyanhydrique va être chélaté par l'oxygène et l'azote du substrat de manière à former un cycle à 5 atomes. Le nucléophile CN^- va alors pouvoir attaquer sur la face de devant ou sur la face de derrière de la double liaison $\text{C}=\text{N}$. Or dans ce modèle d'approche, le groupement phényle va encombrer la face avant, privilégiant l'attaque par derrière qui mène au composé **12a** de configuration S. La stéréosélectivité est donc guidée par un contrôle cinétique dans ce cas.

1.4.f L'excès diastéréoisomérique 'e.d.' exprimé en % est le rapport entre la différence des fractions molaires des deux diastéréoisomères obtenus sur leur somme, le tout multiplié par 100 :

$$\text{lci : e.d.} = \frac{65 - 35}{65 + 35} \times 100 = 30\%$$

1.4.g En travaillant à 70°C dans une solution aqueuse, l'expérimentateur se place sous contrôle thermodynamique. L'attaque du groupement cyano va donc devenir réversible : il y a équilibre entre les deux diastéréoisomères formés. Or un seul des deux diastéréoisomère (**12a**) précipite en solution aqueuse. Cette précipitation déplace donc cet équilibre dans le sens de formation de ce diastéréoisomère qui est obtenu exclusivement.

I.4.h Structures respectives du composé **13** et de l'acide α -aminé synthétisé :



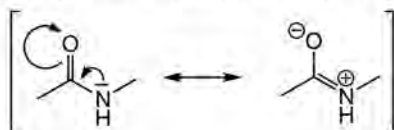
I.4.i Afin de synthétiser l'énantiomère de l'acide α -aminé obtenu, il faut partir de l'énantiomère du réactif initial : le (S)-2-amino-2-phényléthanamide.

II. La liaison peptidique

1/ Généralités

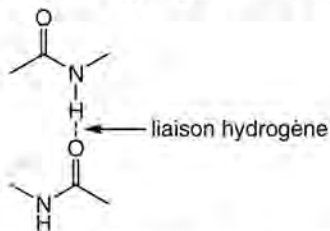
II.1.a L'hémoglobine et la myoglobine sont par exemple des protéines qui sont responsables du transfert et du stockage du dioxygène chez l'homme. De manière plus générale, les enzymes sont des protéines qui permettent la synthèse de la majorité des composés produits chez un organisme vivant.

II.1.b Le carbone du groupement carbonyle ainsi que l'atome d'azote ont un caractère sp^2 partiel à cause de l'existence des deux formes mésomères suivantes. Ces deux atomes ainsi que les quatre autres qui y sont reliés (2C, 1O et 1H) sont donc dans un même plan.



II.1.c La liaison hydrogène est une interaction intermoléculaire stabilisante qui se forme entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène relié de manière covalente à un autre atome électronégatif.

Représentation d'un exemple de liaison hydrogène dans un peptide :

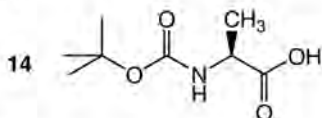


II.1.d L'alanine et la proline peuvent former quatre dipeptides différents : Ala-Ala, Ala-Pro, Pro-Ala et Pro-Pro.

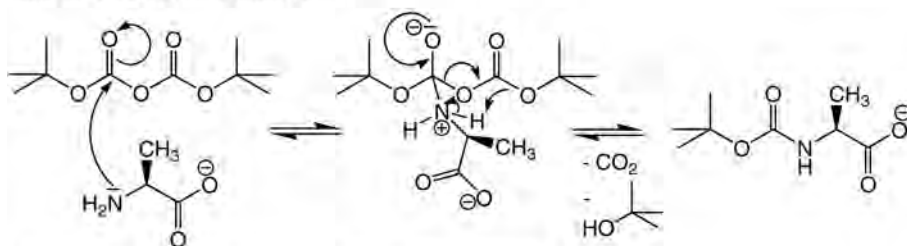
2/ Utilisation de groupements protecteurs

II.2.a La fonction $-O-CO-NH-$ impliquée dans la protection de la fonction amine est appelée urée ou carbamate.

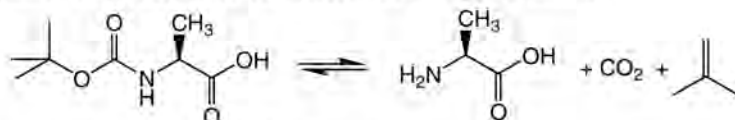
II.2.b Structure du composé **14** :



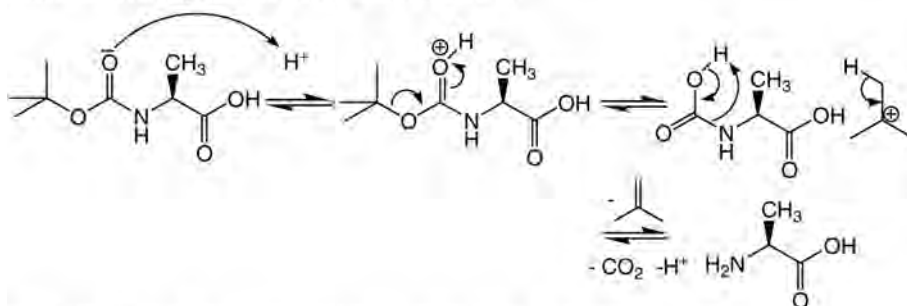
Mécanisme de la formation de **14** :



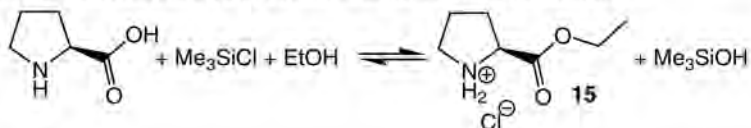
II.2.c Equation de la réaction de déprotection de la N-Boc-L-alanine :



Mécanisme de déprotection de la N-Boc-L-alanine :

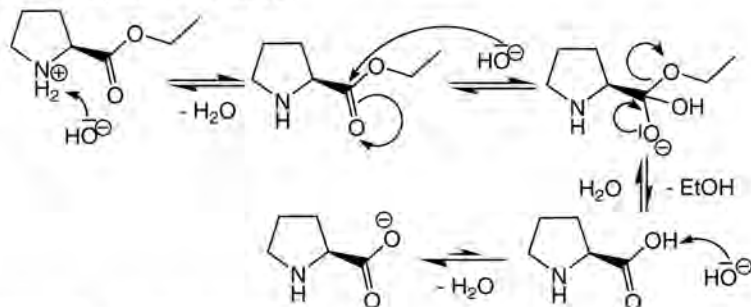


II.2.d Structure du composé **15** et équation de sa réaction de formation :

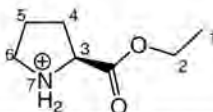


II.2.e La saponification est le nom de la réaction d'hydrolyse en milieu basique d'une fonction ester. Dans le cas de la saponification du composé **15**, le fait d'utiliser un milieu basique pourrait engendrer une réaction secondaire d'épimérisation au niveau du carbone asymétrique.

Mécanisme de saponification de **15** :



II.2.f Signaux RMN ^1H du composé **15** :



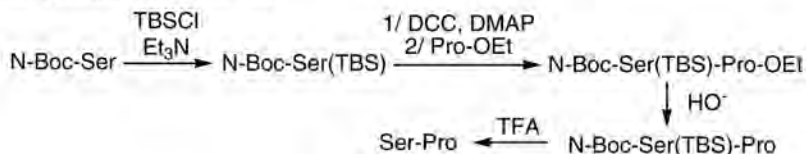
H ¹	1,28 (t, J=7,1 Hz, 3H)	H ²	4,19 (q, J=7,1 Hz, 2H)	H ³	3,66-3,74 (m, 1H)
H ⁴ -H ⁵	1,74-2,13 (m, 4H)	H ⁶	2,88-3,05 (m, 2H)	H ⁷	8,52 (sl, 2H)

Justification :

H¹ et H² forment la seule combinaison de trois et deux protons qui couplent ensemble : ils correspondent donc aux signaux à 1,28 et 4,19 ppm. H³ est le seul proton qui peut correspondre à un signal n'intégrant que pour un seul proton : c'est donc celui à 3,66-3,74 ppm. H⁴ et H⁵ ont des environnements chimiques assez similaires, ils intègrent donc dans une même gamme de déplacement chimique pour former un multiplet à 1,74-2,13 ppm. Entre H⁶ et H⁷, les derniers sont directement portés par un atome très électro-négatif, leur déplacement chimique est donc beaucoup plus élevé : ils correspondent donc au signal à 8,52 ppm.

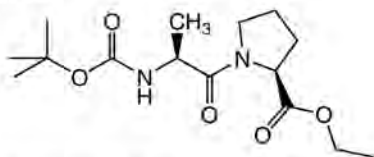
II.2.g Les alcools sont très souvent protégés sous forme d'éther siliés. Une possibilité pourrait être d'utiliser un groupement TBS ('butyldiméthylsilane) pour sa stabilité mais qui pourra être déprotégé en même temps que le groupement Boc.

Schéma synthétique de Ser-Pro :

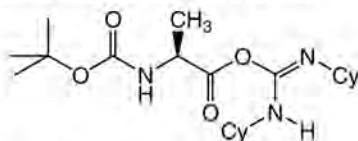


3/ Couplage peptidique

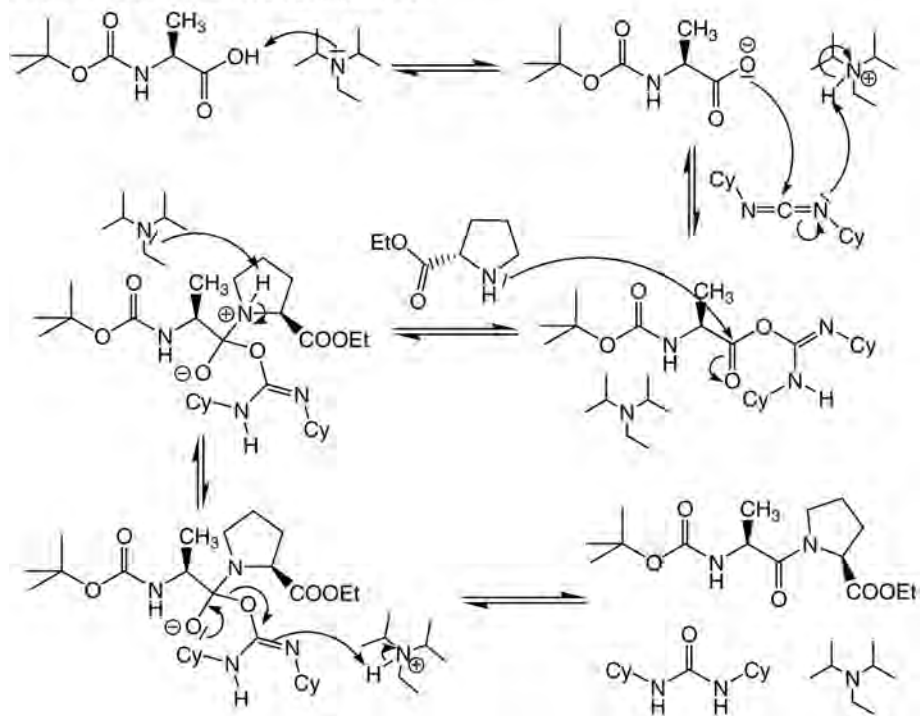
II.3.a Structure du composé **16** :



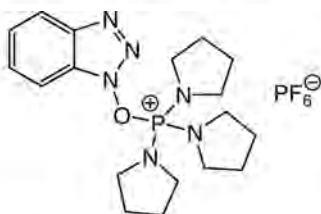
II.3.b Structure de la *O*-acylurée intermédiairement formée :



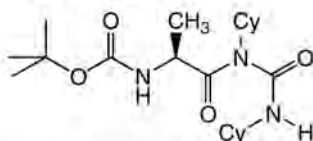
Mécanisme de formation du composé **16** :



II.3.c Une possibilité serait d'activer l'acide carboxylique sous forme d'un chlorure d'acide à l'aide SOCl_2 . Une autre solution (souvent utilisée en synthèse peptidique) est d'utiliser le réactif PyBOP :

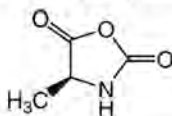


II.3.d Structure de la *N*-acylurée secondaire :

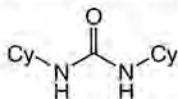


Dans cette structure, le site électrophile est beaucoup plus encombré à cause de la proximité du cyclohexane, de plus la fonction s'apparente alors à un dérivé d'amide et non plus à un ester. Son électrophilie est donc amoindrie : il sera moins réactif vis-à-vis de l'attaque d'un nucléophile par rapport à l'intermédiaire *O*-acyluré.

II.3.e Structure du produit secondaire formé par cyclisation :



II.3.f Structure de la *N,N*-dicyclohexylurée, produit secondaire insoluble dans CH_2Cl_2 :



L'insolubilité de ce produit secondaire permet de l'éliminer simplement par filtration.

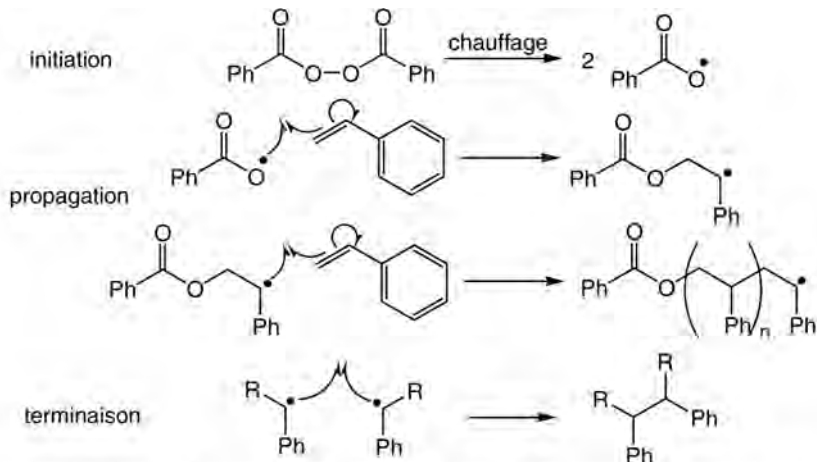
II.3.g Le lavage acide a pour but d'éliminer la diisopropyléthylamine et l'ester éthylique de la *L*-proline restants. Il va en effet protoner leur fonction amine afin de les rendre ioniques et donc fortement solubles dans l'eau.

II.3.h Le lavage basique a pour but d'éliminer la *N*-Boc-*L*-Alanine restante. Il va en effet déprotoner cet acide carboxylique afin de le rendre ionique et donc fortement soluble dans l'eau.

II.3.i Il faut alors déprotéger la fonction acide carboxylique de la proline en saponifiant l'ester en milieu basique afin de pouvoir l'activer en vue d'un autre couplage peptidique.

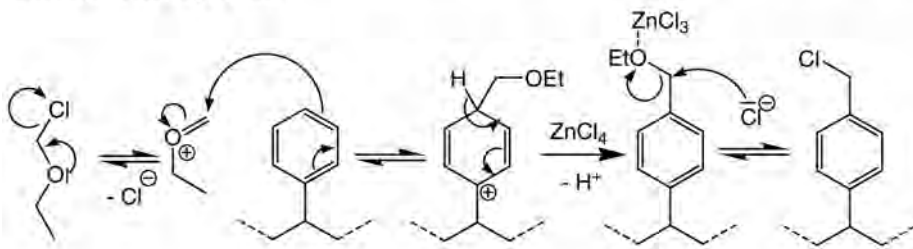
4/ Synthèse de peptide sur phase solide

II.4.a Mécanisme de la polymérisation du styrène :



La polymérisation s'effectue ici en présence de divinylbenzène qui présente deux fonctions alcènes sur une même molécule. Ceci va permettre de faire partir deux chaînes à partir d'un même centre et donc de créer un copolymère ramifié.

II.4.b Mécanisme de la synthèse de la résine de Merrifield : chlorométhylation des noyaux aromatiques du polystyrène :



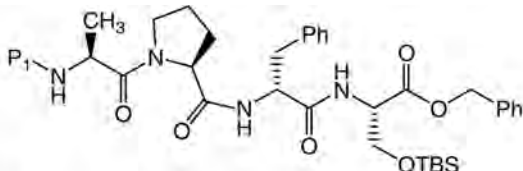
II.4.c Le copolymère styrène-divinylbenzène est fortement apolaire, ce qui signifie qu'il sera soluble dans les solvants organiques tel que le dichlorométhane mais insoluble dans l'eau.

II.4.d L'utilisation d'une phase solide propose un très grand avantage pratique qui est de pouvoir éliminer tous les sous produits de chaque réaction du procédé par simple filtration.

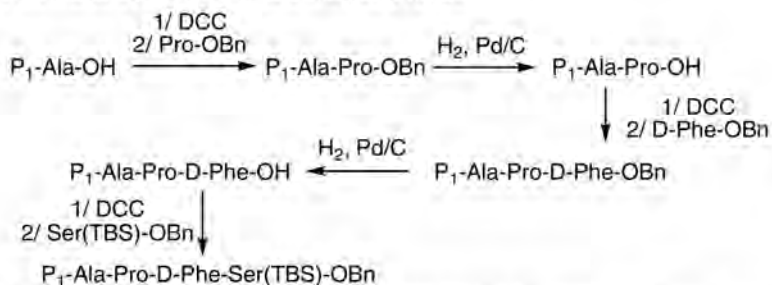
III. Application à la synthèse de la trunkamide A

1/ Synthèse du fragment A : le peptide P₁-Ala-Pro-D-Phe-Ser(TBS)-OBn.

III.1.a Représentation de Cram du peptide P₁-Ala-Pro-D-Phe-Ser(TBS)-OBn :



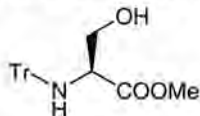
III.1.b Schéma de synthèse de l'obtention du peptide



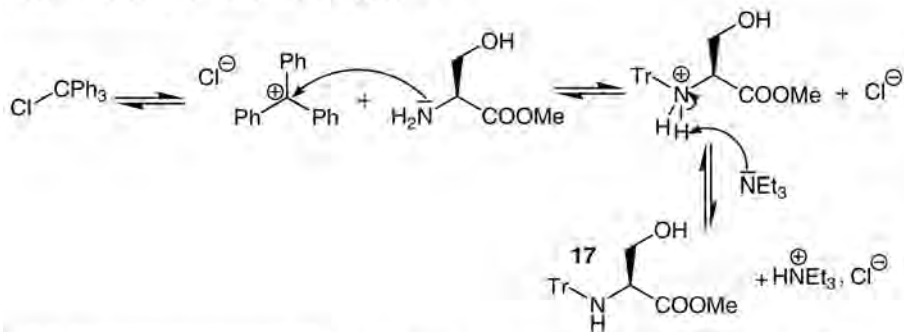
Ce schéma montre que le groupement protecteur P₁ doit être orthogonal aux groupements benzyles, c'est-à-dire qu'il doit résister aux conditions d'hydrogénation catalytique. On peut utiliser par exemple un groupement Boc ou Fmoc.

2/ Synthèse du fragment B

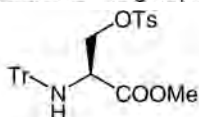
III.2.a Structure du composé **17** (en abrégiant le groupe CPh₃ par Tr) :



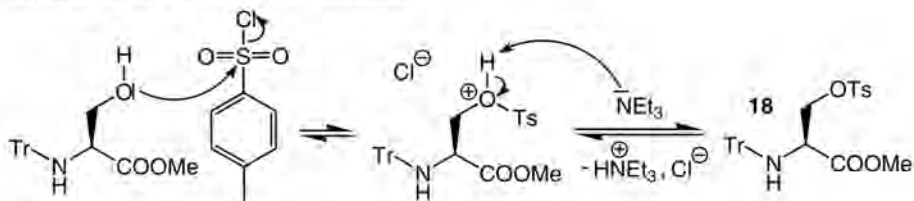
Mécanisme de la formation du composé **17** :



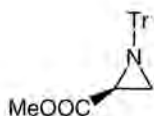
III.2.b Structure du composé **18** (en abrégiant le groupe *p*-toluène sulfonate par OTs) :



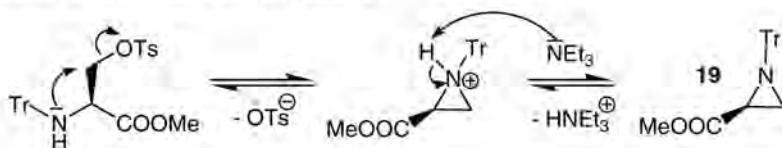
Mécanisme de la formation du composé **18** :



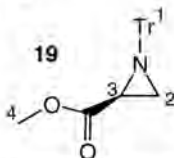
III.2.c Structure du composé **19** :



Mécanisme de la formation du composé **19** :



III.2.d Signaux RMN ^1H du composé **19** :

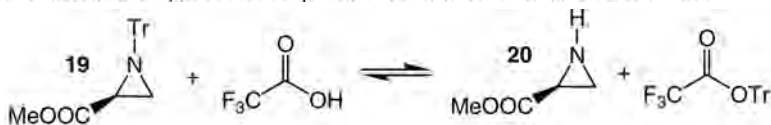


H^1	7,17-7,55 (m, 15H)	H^2	1,41 (dd, $J=7$ et 1,6 Hz)	H^2'	1,89 (dd, $J=7$ et 3 Hz)
H^3	2,55 (dd, $J=3$ et 1,6 Hz)	H^4	3,75 (s, 3H)		

Justification :

Les quinze protons H^1 des cycles aromatiques du groupement trityl sont déblindés et ils intègrent pour des déplacements chimiques voisins formant un multiplet vers 7 ppm. Les protons H^4 sont les seuls à ne coupler avec aucun autre proton : ils correspondent donc au singulet à 3,75 ppm. Le proton H^3 est plus déblindé que les protons H^2 car plus proche de la fonction ester : il correspond donc au signal à 2,55 ppm. Les protons H^3 et H^2 sortent sous la forme de doublet de doublet car ils couplent tous les trois les uns avec les autres. En effet, les deux protons H^2 et H^2' portés pourtant par le même carbone sont diastéréotopiques.

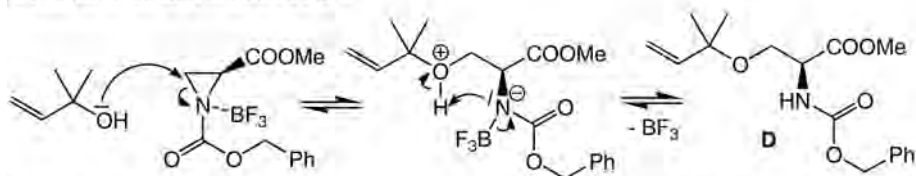
III.2.e Structure du composé **20** et équation de la transformation de **19** en **20** :



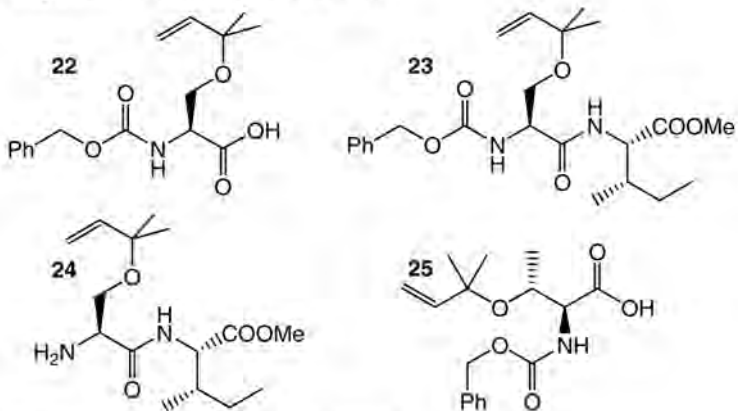
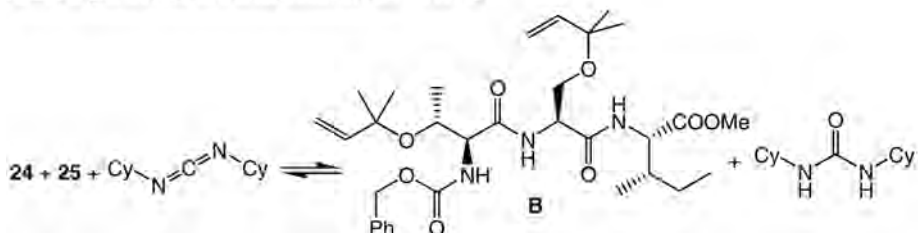
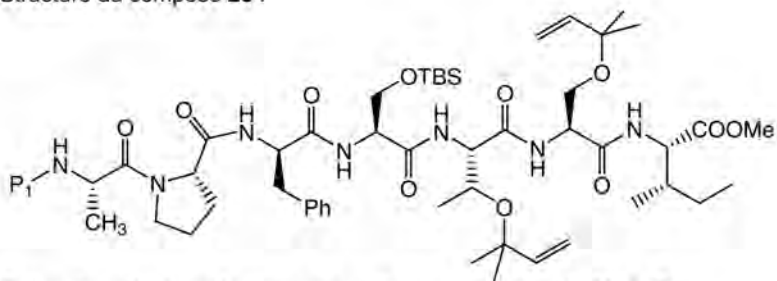
III.2.f Structure du composé **21** :



Mécanisme de la formation de **D** :

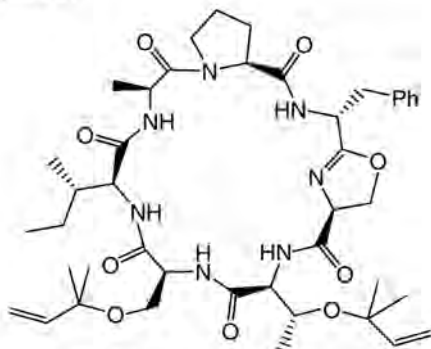


La régiosélectivité de cette réaction s'explique par le fait que l'alcool nucléophile est fortement encombré. Il va donc attaquer sur le carbone le moins encombré de l'aziridine afin de limiter la gêne stérique.

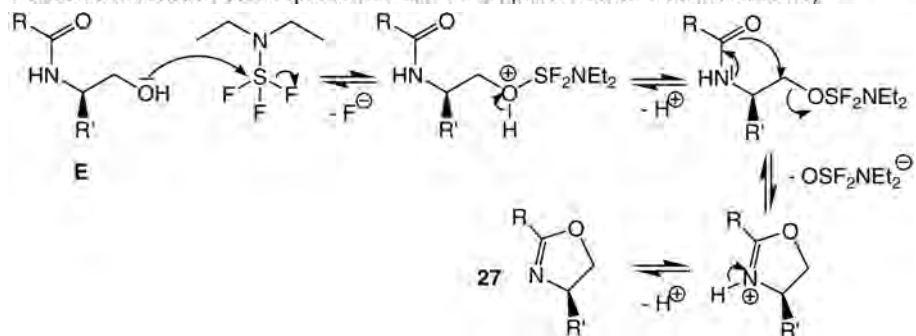
III.2.g à III.2.j Structure des composés **22** à **25** :**III.2.k** Equation de la transformation de **24** en **B** :**3/ Synthèse de la trunkamide A****III.3.a** Structure du composé **26** :**III.3.b** Ordre chronologique des étapes pour la transformation de **26** en **E** :

- Déprotection du groupement P_1
- Déprotection du groupement OMe par LiOH/H₂O
- Macro-cyclisation à l'aide de DCC/Et₃N
- Déprotection du groupement TBS à l'aide de fluorure de tertiobutylammonium (TBAF)

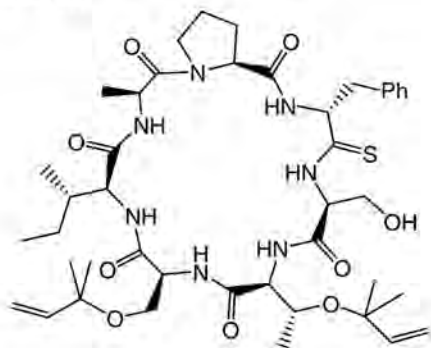
III.3.c Structure du composé 27 :



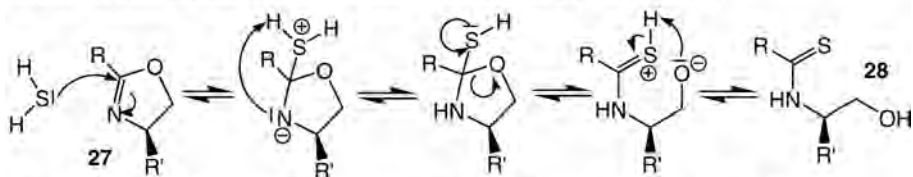
Mécanisme de la formation de 27 (Seule la partie hydroxyamide du composé E où s'effectue la réaction sera représentée afin de simplifier l'écriture du mécanisme) :



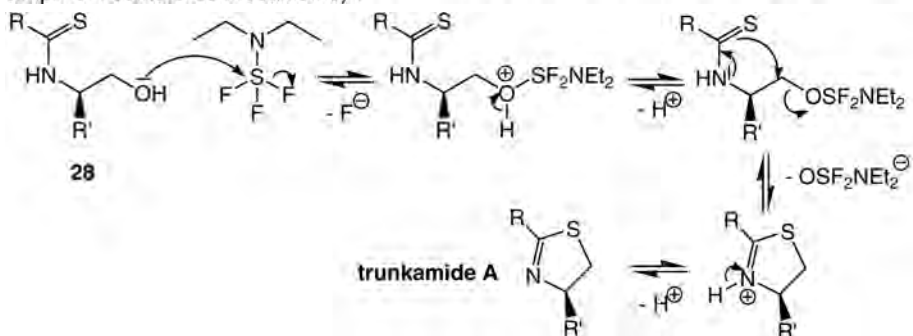
III.3.d Structure du composé 28 :



Mécanisme de la formation de **28** (Seule la partie oxazoline du composé **27** où s'effectue la réaction sera représentée afin de simplifier l'écriture du mécanisme) :



III.3.e Mécanisme de la formation de la **trunkamide A** à partir de **28** (Seule la partie hydroxythioamide du composé **28** où s'effectue la réaction sera représentée afin de simplifier l'écriture du mécanisme) :



III.3.f La faible quantité de produit obtenu à la fin de cette synthèse ne permet pas d'envisager une production importante de cet anti-tumoral en vue d'une utilisation thérapeutique. Cependant les quelques milligrammes obtenus sont suffisants pour effectuer une caractérisation complète de la structure et ils ont ainsi permis à l'équipe du Professeur Wipf de corriger la structure initialement proposée pour cette molécule.

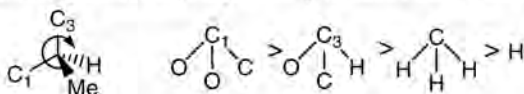
DEUXIÈME PARTIE

I. Synthèse du composé A

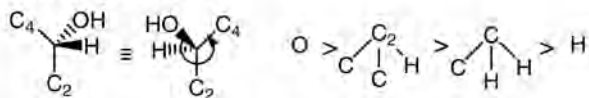
1/ Préparation du précurseur 3

I.1.a Les carbones 2, 3, 6 et 10 sont asymétriques.

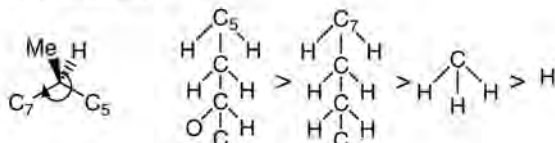
Le carbone 2 est de configuration R (> signifiant 'prioritaire devant' selon les règles CIP) :



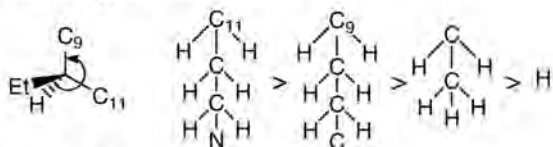
Le carbone 3 est de configuration S :



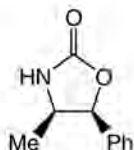
Le carbone 6 est de configuration R :



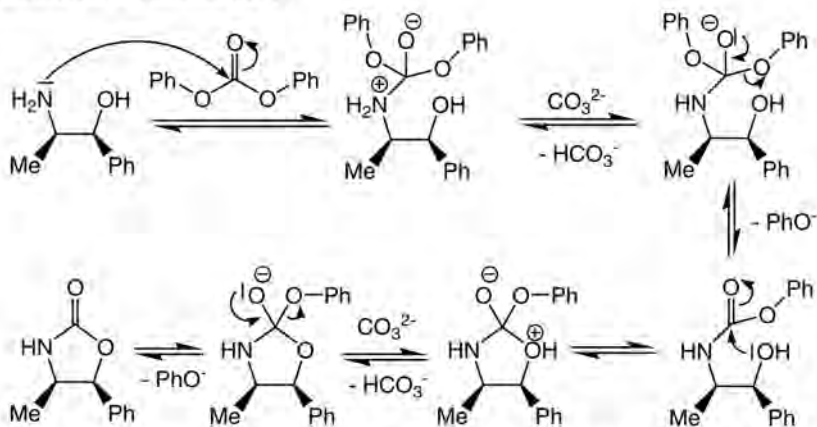
Le carbone 10 est de configuration S :



I.1.b Structure du composé 1 :



Mécanisme de la formation de 1 :



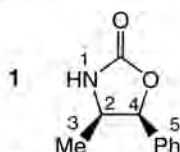
Le carbonate de potassium sert à piéger les protons qui sont libérés dans ce mécanisme.

I.1.c Le traitement au méthanol sert à transformer l'excès de diphenylcarbonate en diméthylcarbonate qui est plus soluble dans l'eau et qui pourra alors être éliminé lors des lavages. La réaction mise en jeu est une réaction de transestérification :



I.1.d Le lavage à la soude permet d'éliminer les phénols en excès par déprotonation ainsi que les carbonates et les phénolates. Le lavage acide permet ensuite d'éliminer la noréphédrine restante par protonation de sa fonction amine. Puis le lavage par une solution de chlorure de sodium saturé permet de présécher la phase organique.

I.1.e Signaux RMN ^1H du composé **1** :

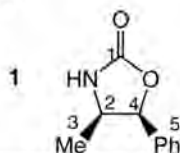


H ¹	6,90 (sl, 1H)	H ²	4,17 (dq, J=8 et 6,8 Hz, 1H)	H ³	0,76 (d, J=6,8 Hz, 3H)
H ⁴	5,65 (d, J=8, 1H)	H ⁵	7,23-7,35 (m, 5H)		

Justification :

Les cinq protons H⁵ du cycle aromatique sont déblindés et intègrent pour des déplacements chimiques voisins formant un multiplet vers 7 ppm. Les protons H³ correspondent au signal intégrant pour trois protons, c'est-à-dire celui à 0,76 ppm. Le proton H² couple avec les protons H³ (J=6,8 Hz) et H⁴ (J=8 Hz) : il correspond donc au doublet de quadruplet à 4,17 ppm. Le proton H⁴ couple avec le proton H² (J=6,8 Hz) : il correspond donc au doublet à 5,65 ppm.

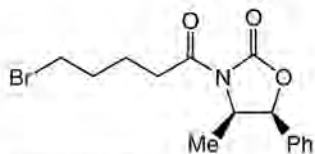
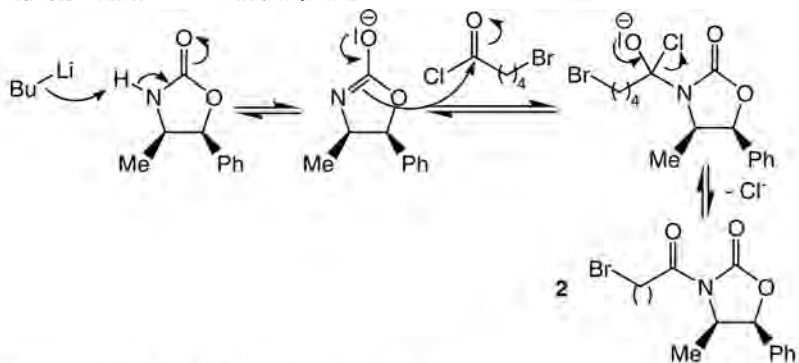
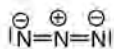
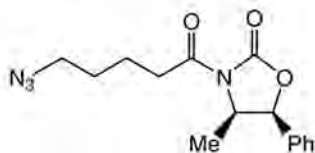
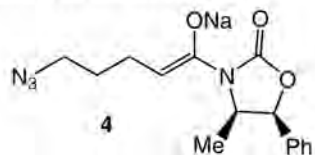
I.1.f Signaux RMN ^{13}C du composé **1** :



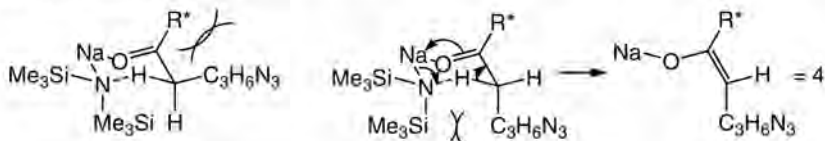
C ¹	160,2	C ²	52,7	C ³	17,7
C ⁴	81,2	C ⁵	135,3 ; 128,7 ; 128,6 ; 126,2		

Justification :

Le carbone C¹ est entouré d'atomes électronégatifs qui le rendent très déblindé, d'où son intégration à 160 ppm. Le noyau aromatique comporte ensuite quatre type de carbones magnétiquement différents qui intègrent pour des valeurs voisines (135,3 ; 128,7 ; 128,6 ; 126,2). Les carbones C⁴, C² et C³ sont ensuite respectivement de moins en moins déblindés car de plus en plus loin d'un atome électronégatif.

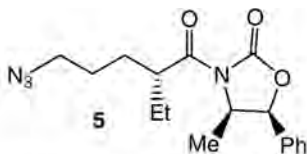
I.1.g Structure du composé 2 :**Mécanisme de la formation du composé 2 :****I.1.h Schéma de Lewis de l'ion azoture :****Structure du composé 3 :****2/ Synthèse de la pipéridinone 7****1.2.a Structure de l'intermédiaire 4 de stéréochimie Z :**

L'obtention du seul diastéréoisomère Z peut s'expliquer à l'aide du modèle d'approche d'Ireland. En symbolisant la copule chirale R*, on peut représenter les deux approches possibles comme suit :

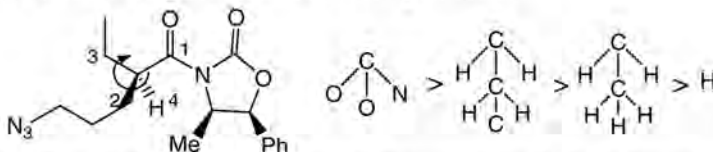


L'encombrement stérique de la copule chirale R* étant très important, le modèle de droite où le groupement C₃H₆N₃ se place du côté de SiMe₃ sera plus favorable et mènera à l'obtention du seul stéréoisomère Z.

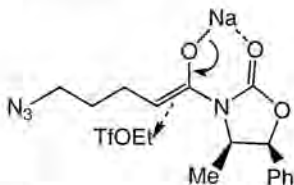
I.2.b Structure du composé 5 :



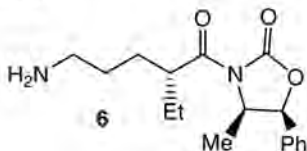
Le nouveau centre stéréogène formé est de configuration R :



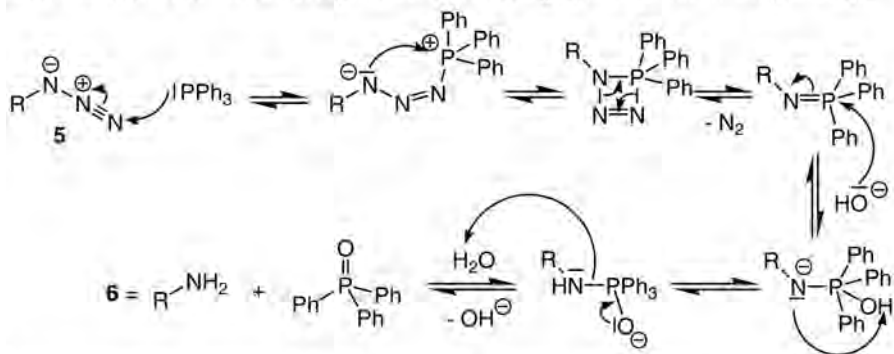
I.2.c L'ion sodium chélate les deux atomes de l'intermédiaire 4 afin de bloquer la position de la copule chirale. Les groupements Me et Ph encombrant ainsi la face avant de l'énolate qui va donc être approché par la face arrière par le trifluorométhanesulfonate d'éthyle :



I.2.d Structure de l'intermédiaire 6 :



Mécanisme de la formation de **6** (réaction de Staudinger) en représentant **5** par $R-N_3$:

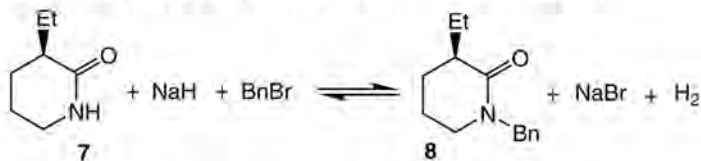


I.2.e Structure du composé **7** et équation de sa réaction de formation :

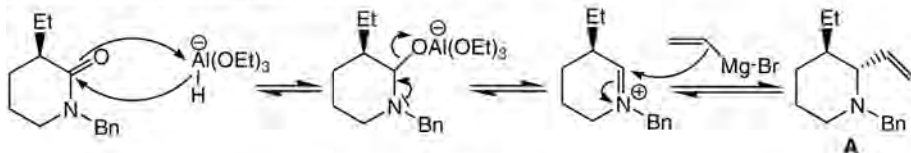


3/ Synthèse du composé A

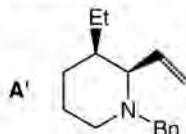
I.3.a Structure du composé **8** et équation de sa réaction de formation :



I.3.b Mécanisme de formation de **A** :

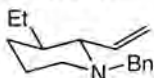


I.3.c Structure du diastéréoisomère minoritaire **A'** :

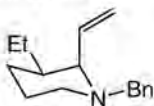


Les deux centres stéréogènes du composé **A'** ont une configuration relative cis. Ce composé est obtenu minoritairement par rapport à **A** car lors de la dernière étape du mécanisme, le magnésien va attaquer majoritairement par la face du dessous car le groupement éthyle du cycle encombre la face supérieure.

1.3.d Conformation la plus stable du composé **A** :

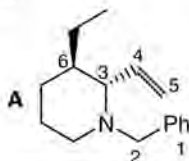


1.3.d Conformation la plus stable du composé **A'** :



L'enthalpie libre standard de réaction pour l'équilibre conformationnel du cyclohexane monosubstitué est plus importante pour un groupement éthyle que pour un groupement vinyl, ce qui signifie qu'il est plus favorable de placer ce dernier en axial par rapport au premier.

1.3.f Signaux RMN ^1H du composé **A** :

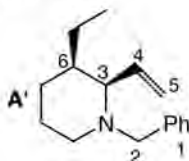


H^1	7,26-7,15 (m, 5H)	H^2	2,91 (d, $J=13,7$ Hz, 1H)	H^2	4,06 (d, $J=13,7$ Hz, 1H)
H^3	2,74 (dd, $J=9,6$ et 9,0 Hz, 1H)	H^4	5,64 (ddd, $J=17,3$ 10,2 et 9,0 Hz, 1H)	H^5	5,17 (dd, $J=10,2$ et 2,0 Hz, 1H)
H^5	5,08 (dd, $J=17,3$ et 2,0 Hz, 1H)				

Justification des constantes de couplage :

H^2 et H^2 sont des protons diastéréotopiques, ils couplent donc entre eux avec une constante 2J élevée (13,7 Hz). H^3 couple avec des constantes 3J avec les protons H^4 (9,0 Hz) et H^6 (9,6 Hz). H^4 couple en plus avec les deux protons éthyléniques H^5 avec des constantes respectives $^3J_{\text{trans}}$ et $^3J_{\text{cis}}$. Pour des doubles liaisons C=C : $^3J_{\text{trans}} > ^3J_{\text{cis}}$ donc ici : $^3J_{\text{trans}} = 17,3$ Hz et $^3J_{\text{cis}} = 10,2$ Hz. Enfin les deux protons H^5 couplent entre eux avec une constante 2J éthylénique qui est toujours faible (2,0 Hz).

1.3.g Signaux RMN ^1H du composé **A'** :



H ¹	7,27-7,12 (m, 5H)	H ²	3,48 (d, J=13,7 Hz, 1H)	H ^{2'}	3,38 (d, J=13,7 Hz, 1H)
H ³	3,07 (dd, J=10,0 et 4,1 Hz, 1H)	H ⁴	5,95 (ddd, J=17,0 10,3 et 10,0 Hz, 1H)	H ⁵	5,20 (dd, J=10,3 et 2,5 Hz, 1H)
H ^{5'}	4,98 (dd, J=17,0 et 2,5 Hz, 1H)				

Justification des constantes de couplage :

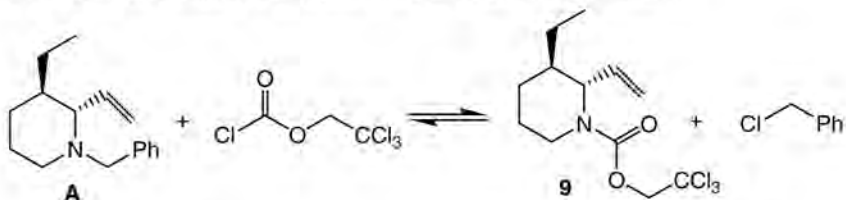
Les explications sont similaires au composé **A**, on peut cependant noter une forte évolution de la constante de couplage 3J entre les protons H³ et H⁶ due à l'inversion du carbone asymétrique qui transforme la constante de couplage $^3J_{\text{trans}}$ en $^3J_{\text{cis}}$, diminuant sa valeur de 9,0 à 4,1 Hz.

I.3.h La constante de couplage $^3J_{\text{trans}}$ étant supérieure à la constante $^3J_{\text{cis}}$ pour un cycle à 3 atomes, le composé **A** est bien celui qui a une configuration relative trans car c'est celui qui a la plus forte constante de couplage entre les protons H³ et H⁶ (9,0 vs 4,1 Hz).

II Synthèse du composé B

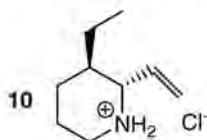
1/ Préparation du macrolactame 13

II.1.a Structure du composé **9** et équation de sa réaction de formation :



Le signal IR à 1715 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O.

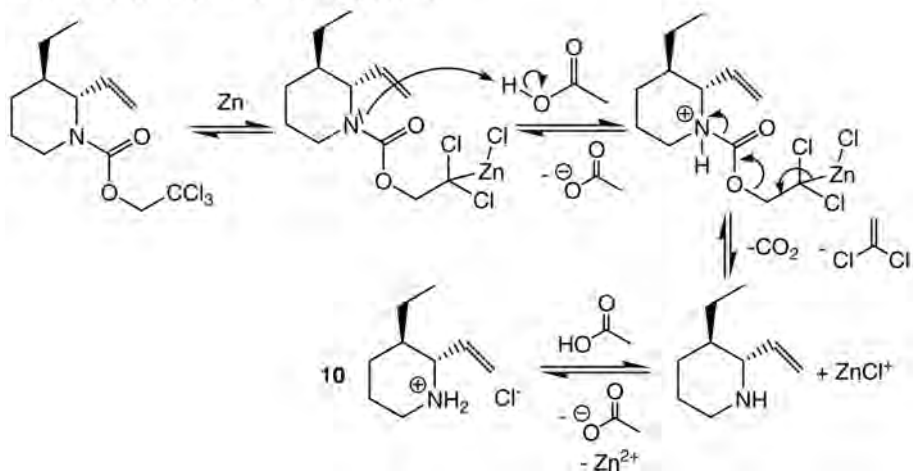
II.1.b Structure du composé **10** :



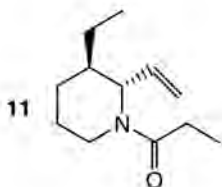
La filtration sur céllette sert ici à éliminer l'excès de zinc en poudre introduit.

Les amines benzylées sont habituellement déprotégées par coupure de la liaison benzilique à l'aide d'une hydrogénation catalytique mais celle-ci entraînerait également la réduction de la fonction alcène du composé **A**.

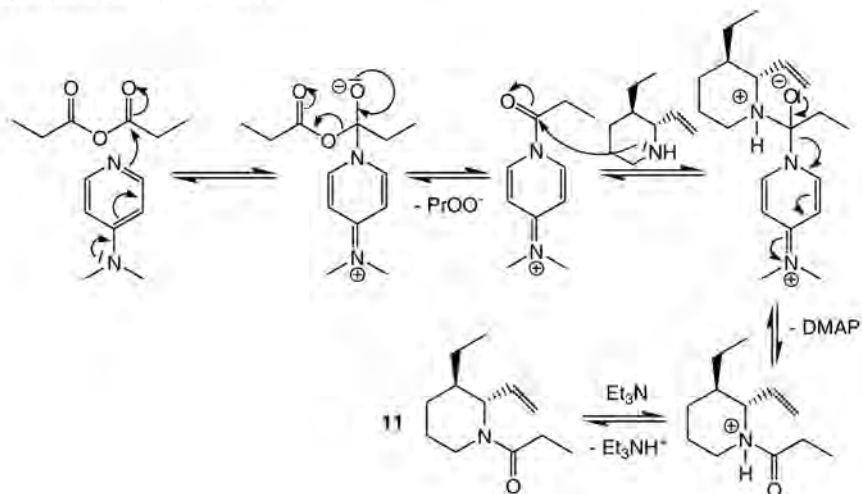
Mécanisme de la formation du composé **10** :



II.1.c Structure du composé **11** :



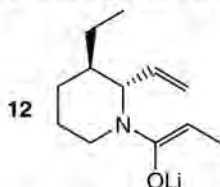
Mécanisme de sa formation :



Un premier équivalent de triéthylamine sert à déprotoner l'intermédiaire **10** afin de former l'amine qui attaquera le groupement carbonyle activé et un deuxième équivalent est utilisé lors de la dernière étape du mécanisme pour former le composé **11**. Ceci permet de pouvoir utiliser la DMAP en quantité catalytique.

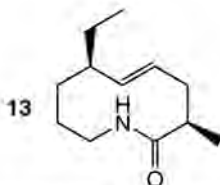
II.1.d Le signal IR à 1650 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O de la fonction amide.

II.1.e Structure de l'intermédiaire **12** de configuration Z :

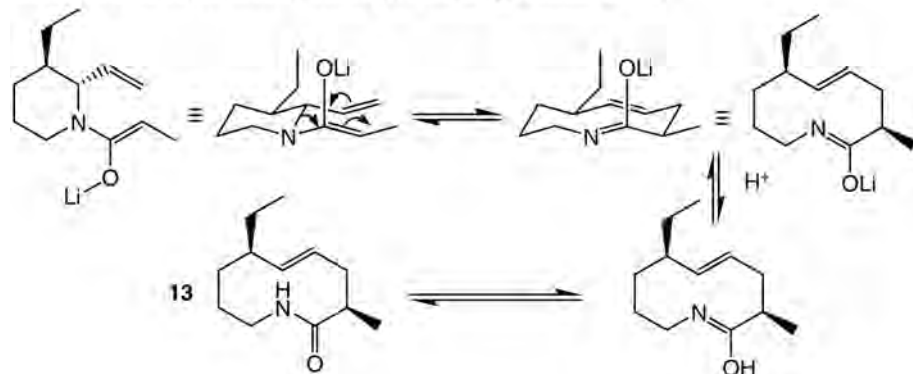


II.1.f Les signaux RMN ^1H observés entre 5 et 6 ppm correspondent à des protons éthyléniques. La valeur de la constante de couplage $^3J = 15,6\text{ Hz}$ est caractéristique d'un couplage $^3J_{\text{trans}}$, ce qui prouve la formation d'une double liaison C=C de stéréochimie E.

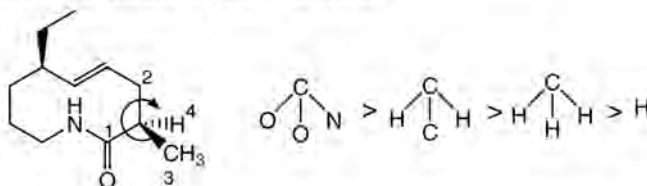
II.1.g Structure du composé **13** :



Mécanisme de sa formation (réarrangement de type aza-Claisen) :



L'étape concertée de réarrangement lors du mécanisme impose les stéréochimies E de la double liaison et R du carbone asymétrique formé ;

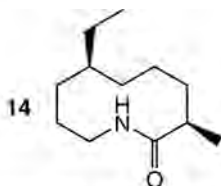


II.1.h Le signal large à 3315 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison N-H de la fonction amide et le signal intense à 1646 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O.

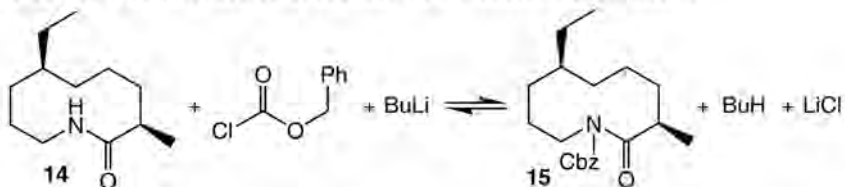
II.1.i La conformation majoritaire pour l'intermédiaire **12** est une double conformation chaise où un maximum de constituants sont en position équatoriales ou pseudo-équatoriales. Elle est représentée dans le mécanisme ci-dessus et cela entraîne un positionnement initial des différents groupements qui aboutit à la stéréochimie (E,R) obtenue.

2/ Obtention du composé B

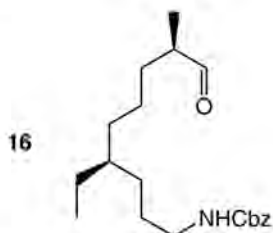
II.2.a Structure du composé **14** :



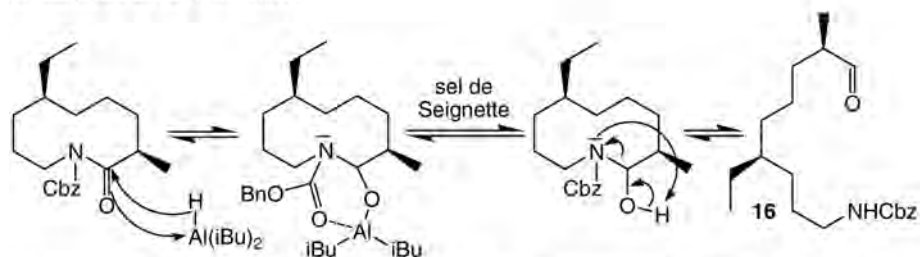
II.2.b Structure du composé **15** et équation de sa réaction de formation :



II.2.c Structure du composé **16** :



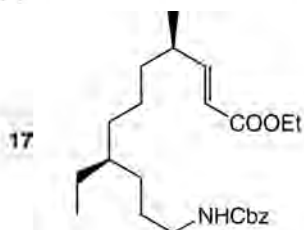
Mécanisme de sa formation :



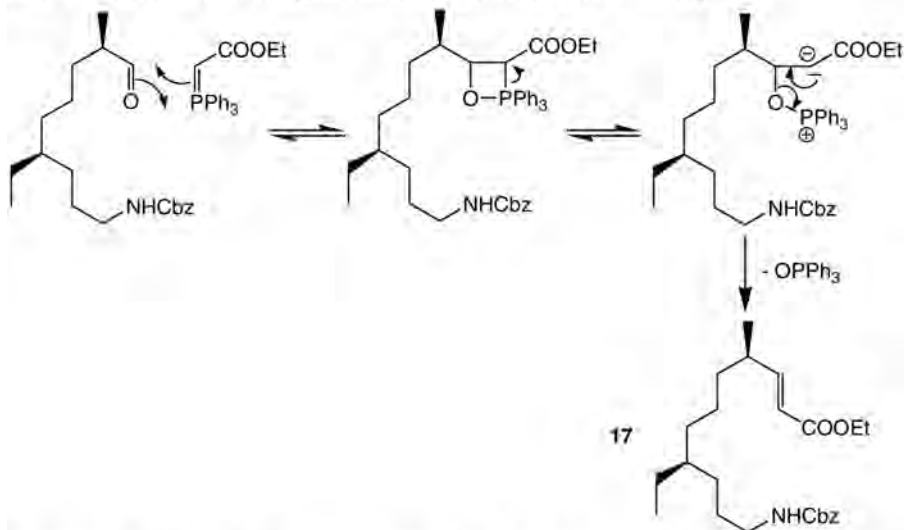
Le premier intermédiaire de ce mécanisme est particulièrement stable à cause de la présence d'interactions intramoléculaires entre l'aluminium et les oxygènes du groupement Cbz, bloquant la réduction à ce stade. Le tartrate double de sodium et de potassium va alors chélater l'atome d'aluminium et briser ces interactions intramoléculaires afin de pouvoir obtenir le composé **16** avec une fonction aldéhyde.

Le signal large à 3410 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison N-H, le signal intense à 1712 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O de la fonction aldéhyde et le signal intense à 1730 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O de la fonction carbamate du groupement Cbz.

II.2.d Structure du composé **17** :



Mécanisme de sa formation (réaction de Wittig avec un ylure stabilisé) :



La double liaison C=C formée possède une stéréochimie E. Cela est dû au fait que l'oxaphosphétane formée est en équilibre avec sa forme ouverte à cause de la stabilisation de la charge négative en alpha du groupement ester COOEt électroattracteur. La libre rotation autour de la liaison C-C dans cette forme va permettre à ce groupement de s'éloigner du reste de la chaîne pour limiter la gêne stérique et ainsi aboutir au composé E.

Le signal large à 3400 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison N-H, le signal intense à 1716 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O de la fonction ester et le signal intense à 1724 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O de la fonction carbamate du groupement Cbz.

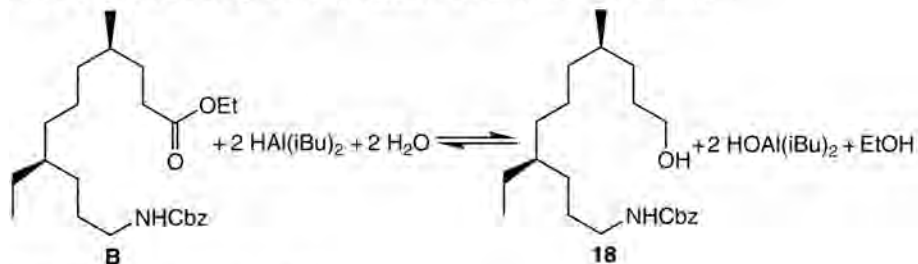
II.2.e CuCl est un acide de Lewis qui va se coordonner au système π et ainsi activer la double liaison en position 1,4 en augmentant le contrôle orbitalaire de la réaction afin de permettre la réduction régiosélective de la double liaison C=C.

III Obtention de la fluvirucine A_1 .

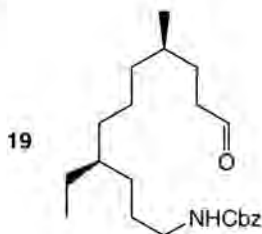
III Obtention de la fluvirucinine A₁,

1/ Formation de deux centres stéréogènes

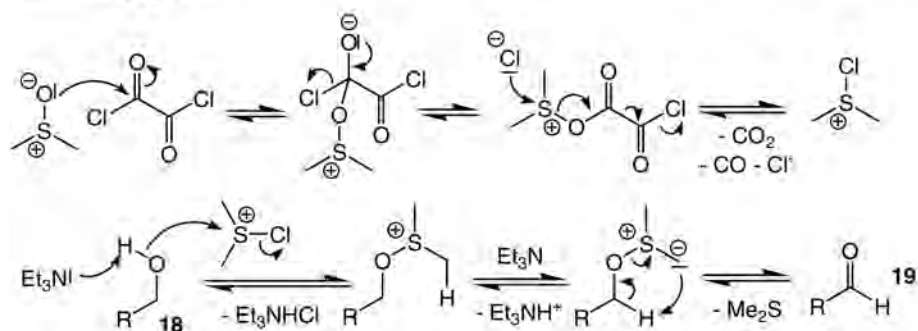
III.1.a Structure du composé **18** et équation de sa réaction de formation :



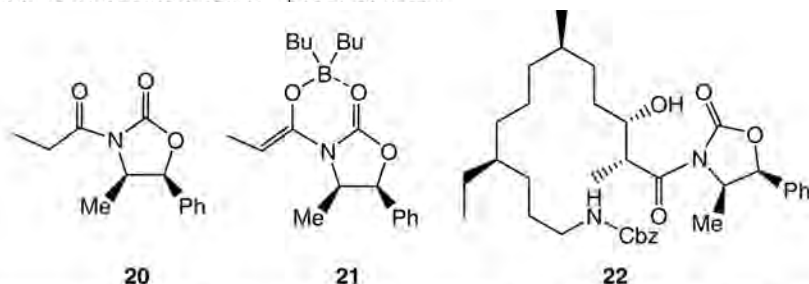
III.1.b Structure du composé **19** :



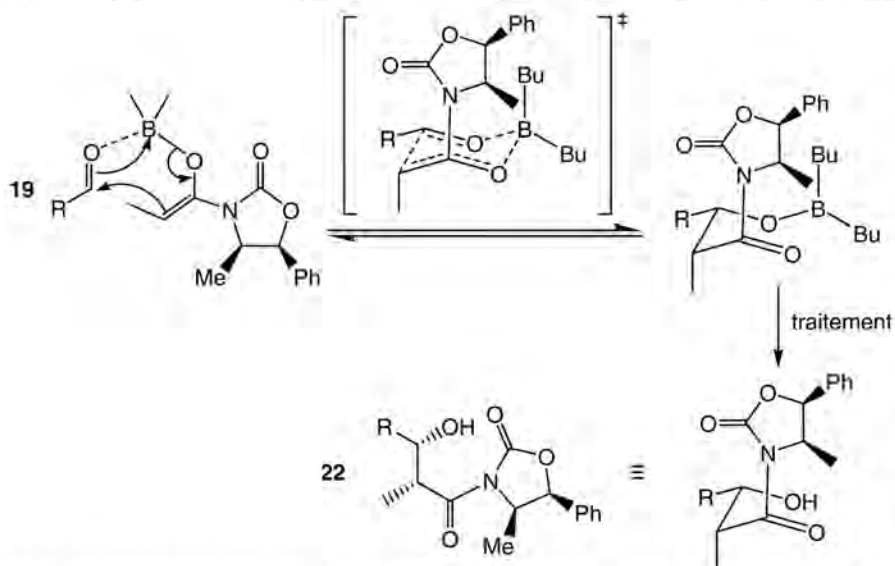
Mécanisme de sa formation (oxydation de Swern) : le composé **18** sera représenté par la notation R-CH₂-OH :



III.1.c à III.1.d Structure des composés 20 à 22 :



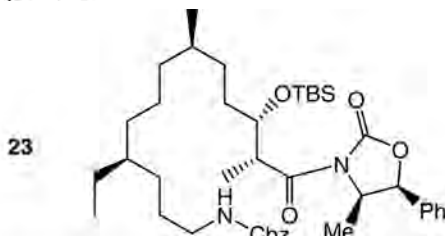
Mécanisme de la formation du composé 22 : le composé 19 sera représenté par R-CH=O :



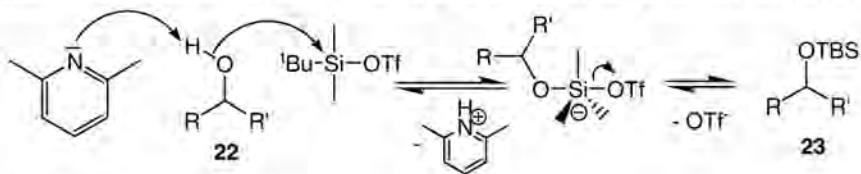
III.1.f L'approche du composé 19 sur l'intermédiaire 21 s'effectue donc selon un état de transition chaise de type Zimmerman-Traxler (cf. mécanisme ci-dessus). L'atome de bore se complexe non plus à l'auxiliaire de chiralité mais à l'oxygène de l'aldéhyde afin de l'activer. La copule chirale libérée change alors de sens afin de minimiser le moment dipolaire total de l'état de transition. L'approche de l'aldéhyde se fait alors par la face arrière afin de diminuer l'encombrement stérique.

2/ Fin de la synthèse

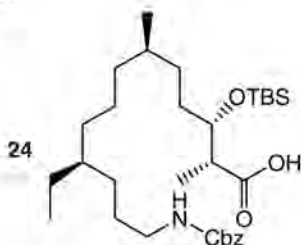
III.2.a Structure du composé **23** :



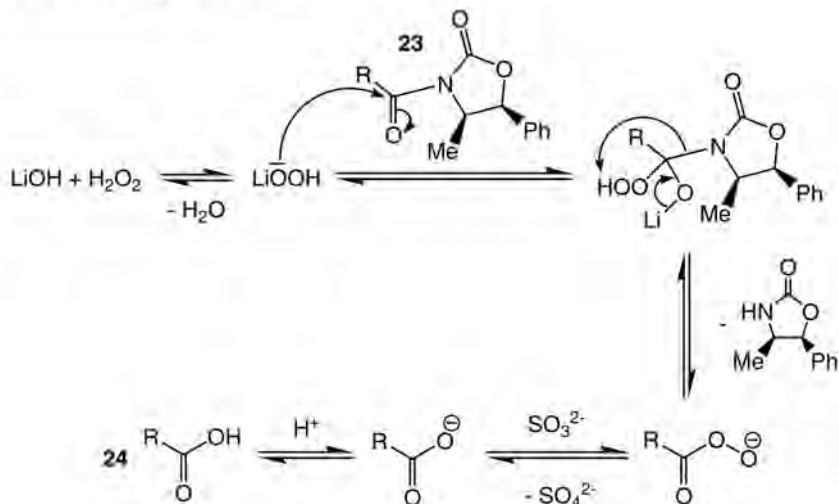
Mécanisme de sa formation : le composé **22** sera représenté par la notation $R-C(OH)-R'$:



III.2.b Structure du composé **24** :

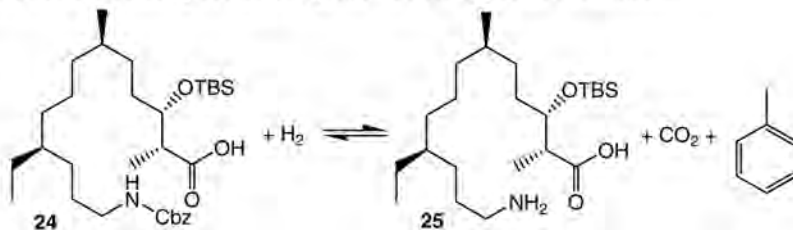


Mécanisme de sa formation :

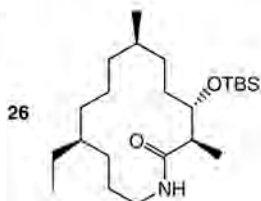


L'ion sulfite sert donc à réduire la fonction peracide formée en carboxylate afin d'aboutir à l'acide voulu après protonation.

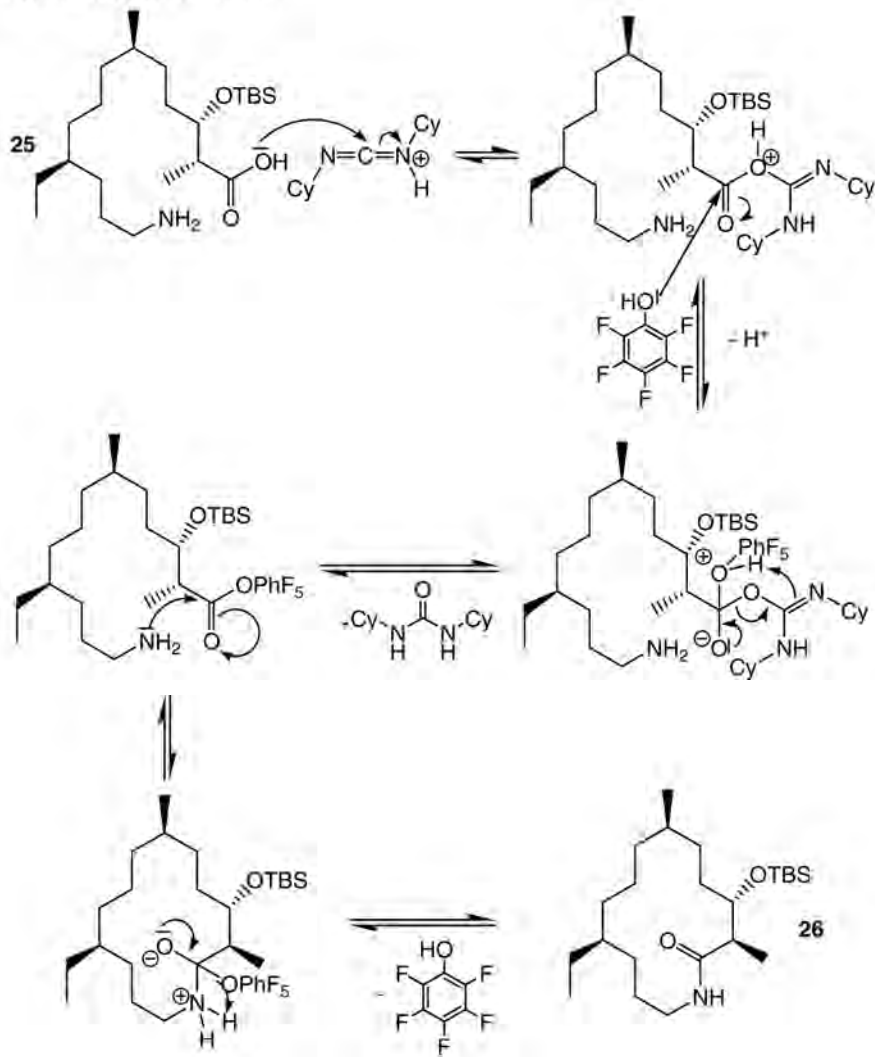
III.2.c Structure du composé **25** et équation de sa réaction de formation :

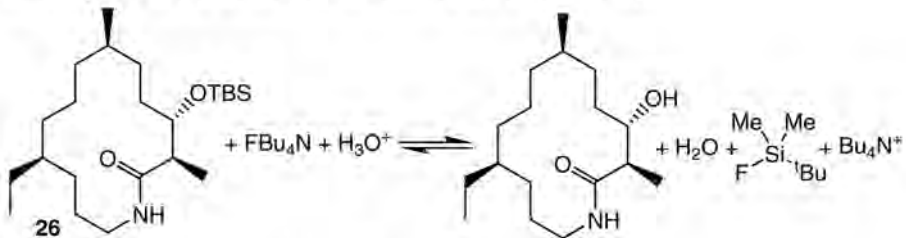


III.2.d Structure du composé **26** :



Mécanisme de sa formation :



III.2.e Equation de la réaction de formation de la fluvirucinine A₁ :**III.2.f** Rendement global de la synthèse :

$\eta = 0,9 \times 0,9 \times 0,97 \times 0,93 \times 0,97 \times 0,79 \times 0,70 \times 0,74 \times 0,78 \times 0,74 \times 0,99 \times 0,94 \times 0,68 \times 0,95 \times 0,79 \times 0,67 \times 0,72 \times 0,62 \times 0,98 = 2,3\%$

III.2.g Cette synthèse de la fluvirucinine est à la fois diastéréosélective et énantiosélective.

Solution proposée par **Olivier PERRAUD**
 Laboratoire de chimie de l'ENS de Lyon - 69007 Lyon
 olivier.perraud@ens-lyon.fr

Agrégation de sciences physiques

Concours externe

OPTION C : PHYSIQUE APPLIQUÉE

Composition de physique ♦ Session : 2009

Première partie : Interférométrie optique. Du télescope classique au VLT

I. Télescope classique

1. Pour un miroir sphérique concave de rayon R' et une étoile ponctuelle à l'infini selon l'axe optique, l'image est ponctuelle en le foyer du miroir. L'image est réelle.
2. On parle de tache car sa forme est celle d'un disque lumineux, de rayon angulaire $0,61 \frac{\lambda}{R}$ (avec R le rayon de la pupille d'entrée), centré sur l'image géométrique de la source et entouré d'anneaux concentriques alternativement sombres et de moins en moins brillants.
3. Ce phénomène limite l'observation des étoiles car si elles sont proches angulairement c'est à dire si leur écart angulaire $\epsilon < 0,61 \frac{\lambda}{R}$, on ne pourra pas les séparer.

Le critère de Rayleigh fixe la limite de séparation quand le centre de la tache de diffraction d'une des étoiles coïncide avec le bord de la tache de diffraction de l'autre étoile : $\epsilon = 0,61 \frac{\lambda}{R}$.

4. Application numérique : L'étoile Bételgeuse a un diamètre apparent de 60 millièmes de seconde d'angle c'est à dire $2,9 \cdot 10^{-7} \text{rad}$ et le diamètre de la tache d'Airy vaut $1,22 \frac{\lambda}{R} = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{rad}$, on ne pourra donc pas mesurer le diamètre de cette étoile avec un seul miroir concave.
5. Pour résoudre Bételgeuse, il faudrait un miroir de rayon tel que $1,22 \frac{\lambda}{R} = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{rad}$ soit $R = 2,5 \text{ m}$.

II. Dispositif théorique : interférométrie

6. $s_1(M, t) = s(S_1, t - \frac{S_1 M}{c}) = a_{o1} \cos(\omega(t - \frac{S_1 M}{c}))$
7. $s_2(M, t) = s(S_2, t - \frac{S_2 M}{c}) = a_{o2} \cos(\omega(t - \frac{S_2 M}{c}) - \varphi_0)$
8. $s(M, t) = s_1(M, t) + s_2(M, t)$ et en complexes, en posant $\Phi_{2/1}(M) = \varphi_0 + \omega((S_2 M) - (S_1 M))/c$ et en choisissant pour référence de phase le signal 1, on peut écrire :

$$\underline{s}(M, t) = a_{o1} \exp i\omega t + a_{o2} \exp i(\omega t - \Phi_{2/1})$$

$$\underline{s}^*(M, t) = a_{o1} \exp -i\omega t + a_{o2} \exp -i(\omega t - \Phi_{2/1})$$

$$I(M) = K \langle s^2(M, t) \rangle = \frac{K}{2} \underline{s}(M, t) \underline{s}^*(M, t)$$

$$I(M) = \frac{K}{2} (a_{o1} \exp i\omega t + a_{o2} \exp i(\omega t - \Phi_{2/1})) (a_{o1} \exp -i\omega t + a_{o2} \exp -i(\omega t - \Phi_{2/1}))$$

$$I(M) = \frac{K}{2} (a_{o1}^2 + a_{o2}^2 + 2 a_{o1} a_{o2} \cos \Phi_{2/1})$$

$$I(M) = I_{o1} + I_{o2} + 2\sqrt{I_{o1} I_{o2}} \cos \Phi_{2/1}(M)$$

9. La source primaire S éclaire les deux petits trous qui diffractent et jouent le rôle de sources secondaires.
10. L'émission lumineuse est discontinue, elle se fait par émission de trains d'onde de durée moyenne τ . Pour observer des interférences au point M, il faut que les deux trains d'onde secondaires qui arrivent au point M soient issus du même train d'onde primaire et qu'ils se recouvrent temporellement donc que $S_2M - S_1M < c\tau$, cela définit la cohérence temporelle. Les deux sources secondaires S_1 et S_2 sont cohérentes par principe d'Huygens-Fresnel.
11. $\delta_{2/1}(M) = (SO_2M) - (SO_1M) = (SO_2) - (SO_1) + (O_2M) - (O_1M)$. Ici, $(SO_2) - (SO_1) = 0$ et $(O_2M) - (O_1M) \simeq \frac{dx}{f}$. $\Phi_{2/1}(M) = \frac{2\pi}{\lambda} d \frac{x}{f}$

L'éclairement au point M de l'écran est proportionnel à l'intensité lumineuse reçue. Pour un diviseur d'onde symétrique, $I_{o1} = I_{o2}$ d'où $E(M) = \frac{E_0}{2} (1 + \cos \frac{2\pi}{\lambda} d \frac{x}{f})$.

12. On observe sur l'écran au voisinage du point F des franges d'interférences rectilignes parallèles à Fy équidistantes et d'interfrange $i = \frac{\lambda f}{d}$. Application numérique : l'interfrange vaut $29,5 \mu m$, les franges ne sont pas visibles à l'œil nu.

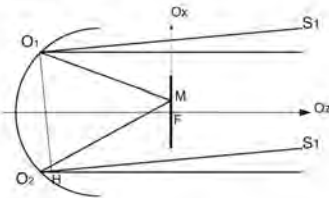


FIG. 1 - Miroir sphérique muni d'un cache percé de deux trous

13. Pour la première composante S_1 qui fait l'angle α avec l'axe optique $(S_1O_2) - (S_1O_1) = (S_1H) + (HO_2) - (S_1O_1) = (HO_2) = d \sin \alpha \simeq d\alpha$ car H et O_1 appartiennent au même plan d'onde de la source S_1 à l'infini. $\delta_{2/1}(M) = d\alpha + \frac{dx}{f}$.

$$E_1(M) = \frac{E_0}{2} (1 + \cos \frac{2\pi}{\lambda} d(\frac{x}{f} + \alpha)).$$

Pour la seconde composante S_2 faisant l'angle $-\alpha$ avec l'axe optique, $\delta_{2/1}(M) = -d\alpha + \frac{dx}{f}$ et $E_2(M) = \frac{E_0}{2} (1 + \cos \frac{2\pi}{\lambda} d(\frac{x}{f} - \alpha))$.

On additionne les deux éclairagements car les deux composantes sont incohérentes entre elles : $E(M) = E_1(M) + E_2(M) = \frac{E_0}{2} (1 + \cos \frac{2\pi}{\lambda} d(\frac{x}{f} + \alpha)) + \frac{E_0}{2} (1 + \cos \frac{2\pi}{\lambda} d(\frac{x}{f} - \alpha))$. Utilisons la formule $\cos(a + b) + \cos(a - b) = 2 \cos a \cos b$.

$E(M) = E_o(1 + \cos \frac{2\pi}{\lambda} d \frac{x}{f} \cos \frac{2\pi}{\lambda} d \alpha)$. On peut interpréter le produit des deux cosinus : celui qui dépend de x donc de la position du point M est appelé terme d'interférences, quant à l'autre il est appelé terme de contraste.

14. Par définition $V = \frac{E_{max} - E_{min}}{E_{max} + E_{min}}$ avec $E_{max} = E_o(1 + |\cos \frac{2\pi}{\lambda} d \alpha|)$ et $E_{min} = E_o(1 - |\cos \frac{2\pi}{\lambda} d \alpha|)$ d'où $V = |\cos \frac{2\pi}{\lambda} d \alpha|$.

Pour l'étoile ponctuelle, le contraste valait un. Les franges d'interférences seront donc moins contrastées avec l'étoile double.

15. Si la distance d peut varier, on peut annuler le contraste. Expérimentalement, on repère les brouillages de franges et cela permet de mesurer l'angle α . $|\cos \frac{2\pi}{\lambda} d \alpha| = 0$ et pour le premier brouillage, $\alpha = \frac{\lambda}{4d}$.
16. On est gêné par la diffraction sauf si on se place au voisinage du centre de la tache de diffraction,

17. On peut observer les franges d'interférences dans la tache d'Airy au nombre de $1,22 \frac{\lambda f}{r l} = 1,22 \frac{d}{r} = 122$.

18. Soit l'intensité angulaire $I_\theta = \frac{I_o}{\epsilon}$. Pour une bande $d\theta$ qui émet $\frac{I_o}{\epsilon} d\theta$, il y a interférences au point M et on peut écrire :

$$dE(M) = \frac{E'_o}{2\epsilon} (1 + \cos \frac{2\pi}{\lambda} d(\frac{x}{f} + \theta)) d\theta$$

19. Sommons les éclairissements dus à chaque bande car elles sont incohérentes entre elles :

$$E(M) = \int_{-\epsilon/2}^{\epsilon/2} dE(M) = \int_{-\epsilon/2}^{\epsilon/2} \frac{E'_o}{2\epsilon} (1 + \cos \frac{2\pi}{\lambda} d(\frac{x}{f} + \theta)) d\theta$$

$$E(M) = \frac{E'_o}{2} + \int_{-\epsilon/2}^{\epsilon/2} \frac{E'_o}{2\epsilon} \cos \frac{2\pi}{\lambda} d(\frac{x}{f} + \theta) d\theta = \frac{E'_o}{2} + \frac{E'_o \lambda}{2\pi d \epsilon} \left(\sin \frac{2\pi}{\lambda} d(\frac{x}{f} + \epsilon/2) - \sin \frac{2\pi}{\lambda} d(\frac{x}{f} - \epsilon/2) \right)$$

$$E(M) = \frac{E'_o}{2} + \frac{E'_o \lambda}{2\pi d \epsilon} \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} d \frac{x}{f} \right) \sin \frac{\pi}{\lambda} d \epsilon$$

L'éclairement maximal est $E'_o = E_o$

$$E(M) = \frac{E_o}{2} \left(1 + \left(\frac{\sin \frac{\pi d \epsilon}{\lambda}}{\frac{\pi d \epsilon}{\lambda}} \right) \cos \frac{2\pi d x}{\lambda f} \right)$$

20. Le contraste vaut : $\left| \frac{\sin \frac{\pi d \epsilon}{\lambda}}{\frac{\pi d \epsilon}{\lambda}} \right|$.

III. Dispositif réel avec une ou plusieurs lignes de base

21. $\delta_{2/1} = (SF_2) - (SF_1) = (SHO_2F_2) - (SO_1F_1) = (HO_2) = HO_2 = d \sin \theta \simeq d\theta$ car H et O₁ appartiennent au même plan d'onde de la source à l'infini (voir figure 2).

22. Si le télescope pointait sur l'étoile à $t = 0$, la terre ayant tourné de l'angle $\psi(t)$, à l'instant t , $\delta_{2/1} = d \sin \psi$.
23. La vitesse angulaire associée à $\psi(t)$ est celle de la terre donc $\omega = \frac{2\pi}{T} = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ rad.s}^{-1}$ avec $T = 24 \text{ h}$. La terre tourne d'Ouest en Est donc la direction de l'étoile tourne d'Est en Ouest par rapport à l'axe fixe commun aux deux télescopes.
24. Pour des raisons de cohérence temporelle.
25. On observe des franges d'interférences. Pour une frange, $\delta_{2/1} = d \sin \psi = d \sin \omega t \simeq d\omega t$ varie de λ donc la durée d'enregistrement vaut $\frac{\lambda}{d\omega}$ car ψ est petit. A.N : $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}$.

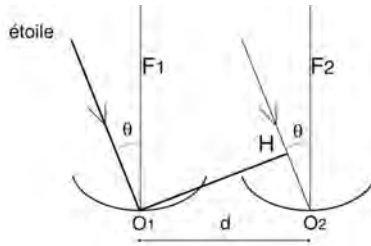


FIG. 2 - Dispositif interférentiel à une ligne de base

26. Dans la tache d'Airy (diffraction par les miroirs de rayon r cf question 17), on observe $1,22 \frac{d}{r} = 610$ franges d'interférences. On est limité en durée d'observation car l'étoile doit être visible du télescope (donc 12 h max).
27. Il suffit de remplacer, dans la formule de la question 19, x/f par l'angle ψ car la rotation de la terre induit la différence de marche $\delta = d \sin \psi \simeq d\psi$.
28. Cela impose que ψ soit petit.
29. Le contraste s'anule pour $\frac{\sin \frac{\pi d}{\lambda}}{\frac{\pi d}{\lambda}} = 0$ donc pour $d = k \frac{\lambda}{c}$ avec k entier. $d_{\min} = \frac{\lambda}{c} = 247,5 \text{ m}$ pour $\lambda = 600 \text{ nm}$.
30. Si on peut faire varier d , la mesure de d_{\min} nous permet d'accéder à ϵ .
31. On observera dans la tache d'Airy (de diamètre angulaire $1,22 \frac{\lambda}{r}$. Pour $d = 0 \text{ m}$, c'est impossible matériellement et l'éclairement serait uniforme. Pour d proche de 0 m , par exemple $d = 5 \text{ m}$, le contraste vaut quasiment 1 et on observe des franges d'interférences bien contrastées dans la tache d'Airy. Pour $d = 120 \text{ m}$, le contraste a diminué (il vaut environ 0.6) et pour $d = 240 \text{ m}$, le contraste est quasi nul, les franges sont brouillées.
32. Le système à 3 miroirs possède 3 lignes de base donc permet de mieux explorer la lumière émise par l'étoile, issue alors de régions différentes de l'étoile. On a accès à l'information sur la phase.
33. Le déplacement des trois petits télescopes permet de faire varier la longueur d d'une ligne de base choisie. Les 4 gros télescopes sont fixes et les plus petits mobiles car plus maniables.
34. Ce n'est pas gênant si on observe au voisinage du centre de la tache de diffraction (cf question 16) mais c'est moins lumineux.

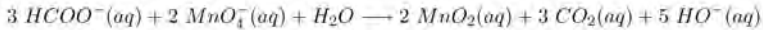
35. Les longueurs d'onde étant beaucoup plus petites en optique qu'en radioastronomie, l'interférométrie sera toujours plus complexe à mettre en oeuvre en optique : les miroirs utilisés doivent être polis parfaitement, la différence de marche optique doit être restituée avec une précision meilleure qu'une fraction de longueur d'onde et il faut absolument corriger les effets des turbulences atmosphériques.

Deuxième partie : Le spectrophotomètre à réseau

I. Loi de Beer et Lambert

36. La puissance surfacique traversant une face d'abscisse z est $P(z)$, la tranche d'épaisseur dz en absorbe une partie β et $dP(z) = -\beta dz P(z) = -\sum_{i=1}^N \alpha_i(\lambda) C_i P(z) dz$
37. Pour une seule longueur d'onde, on peut intégrer en $\ln(P(z)) = \ln(P(0)) - (\sum_{i=1}^N \alpha_i C_i) z$ d'où $P_\lambda(z) = P_o(\lambda) \exp^{-\mu z}$ avec $\mu(\lambda) = \sum_{i=1}^N \alpha_i C_i$.

II. Suiivi d'une réaction d'oxydo-réduction par mesure de l'absorbance. Cinétique



38. Pour le manganèse dans l'ion permanganate, le nombre d'oxydation est VII ($4n_O + n_{Mn} = -I$ avec $n_O = -II$) tandis qu'il est de IV dans le dioxyde de manganèse ($2n_O + n_{Mn} = 0$).
39. Il faut tracer l'absorbance en fonction de la concentration, on trouve le coefficient directeur $\epsilon_1 \ell$.
40. Les ions $HCOO^-$ étant en excès par rapport aux ions permanganate, leur concentration reste quasiment constante. La solution étant tamponnée, la concentration en ions H^+ reste aussi constante et $v = k_{app} [MnO_4^-]^\alpha$.
41. $k_{app} = k [H^+]^\beta [HCOO^-]^\gamma$.
42. $[MnO_4^-] = a - 2x(t)/3$ et $[MnO_2] = 2x/3$, $A(t) = \ell(\epsilon_1(a - 2x/3) + \epsilon_2 2x/3 = \ell(\epsilon_1 a + 2x/3(\epsilon_2 - \epsilon_1))$, $A(0) = \ell \epsilon_1 a$ et $A_\infty = \ell \epsilon_2 a$.
43. $\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} = \ln(1 - 2x/3a)$ permet de vérifier l'hypothèse d'un ordre partiel $\alpha = 1$ par rapport aux ions permanganate. En effet, si $\alpha = 1$ alors $v = -\frac{d[MnO_4^-]}{dt} = k_{app} [MnO_4^-]$ et $\frac{d[MnO_4^-]}{[MnO_4^-]} = -2k_{app} dt$, en intégrant on obtient $\ln(1 - 2x/3a) = -2k_{app} t$.
44. $A_0 = 0,318$ et $A_\infty = 0,044$. Expérimentalement, on trouve pour $\ln(1 - 2x/3a)$ en fonction du temps un coefficient directeur $-0,383$ avec un coefficient de régression linéaire de $0,998$ et $k_{app} = 0,19 \text{ min}^{-1}$.

III. Monochromateur

45. L'image géométrique est à l'infini dans la direction de l'axe optique.
46. Comme $h \ll H$ et donc $\lambda \ll H$, on peut négliger le phénomène de diffraction dans la direction Oy , on obtient l'image géométrique dans cette direction. On restreint l'étude de l'intensité diffractée au plan Oxz .

47. $\frac{\lambda}{h}$ est l'ordre de grandeur en angle de la zone concernée par la diffraction.

48. **Principe d'Huygens-Fresnel** Chaque point P de la pupille fente source atteint par l'onde incidente réémet une ondelette sphérique de même pulsation que l'onde incidente, en phase et d'amplitude proportionnelle à celle de l'onde incidente reçue en P. Ces sources secondaires sont cohérentes entre elles et vont interférer.

Le terme de phase $\frac{2\pi x \sin \theta}{\lambda}$ tient compte de la différence de phase entre le signal qui s'est propagé de la source jusqu'en M (point à l'infini) en passant par P et le signal qui s'est propagé de la source jusqu'en M en passant par O, point choisi comme origine dans le plan de la pupille. En incidence normale, il n'y a pas de déphasage jusqu'à la pupille. Si on note \vec{u}_θ la direction du point M :

$$\frac{2\pi \vec{u}_\theta \cdot (\vec{PM} - \vec{OM})}{\lambda} = \frac{2\pi x \sin \theta}{\lambda}$$

49. On intègre

$$\underline{a}_{\text{diffractée}}(\theta) = \underline{K} \exp^{i\omega t} \int_{-h/2}^{h/2} \exp^{-i \frac{2\pi x \sin \theta}{\lambda}} dx$$

$$\underline{a}_{\text{diffractée}}(\theta) = h \underline{K} \exp^{i\omega t} \left(\frac{\sin \frac{\pi h \sin \theta}{\lambda}}{\frac{\pi h \sin \theta}{\lambda}} \right)$$

On retrouve l'ordre de grandeur en angle de la zone concernée par la diffraction : $\frac{\sin \frac{\pi h \sin \theta}{\lambda}}{\frac{\pi h \sin \theta}{\lambda}} = 0$ pour $\sin \theta \simeq \theta = \pm \frac{\lambda}{h}$.

50. $I(M) = C \underline{a}(M, t) \underline{a}^*(M, t)$

$$I_{\text{diffractée}}(\theta) = I_o \left(\frac{\sin \frac{\pi h \sin \theta}{\lambda}}{\frac{\pi h \sin \theta}{\lambda}} \right)^2$$

51. Quand on translate la fente dans son plan d'un vecteur $\vec{OO'}$: $\phi = \frac{2\pi \vec{u}_\theta \cdot \vec{OO'}}{\lambda} = \frac{2\pi d \sin \theta}{\lambda}$. En effet, cela revient à changer l'origine du plan contenant la pupille.

52. L'intensité diffractée est la même car le produit $\underline{a}(M, t) \underline{a}^*(M, t)$ élimine le facteur de phase.

53. On additionne les deux amplitudes car les deux ondes diffractées par chaque fente sont cohérentes :

$$\underline{a}_i(\theta) = h \underline{K} \exp^{i\omega t} \left(\frac{\sin \frac{\pi h \sin \theta}{\lambda}}{\frac{\pi h \sin \theta}{\lambda}} \right) (1 + \exp^{i \frac{2\pi d \sin \theta}{\lambda}})$$

54. Calculons l'intensité résultante, le terme d'interférences à deux ondes $(1 + \exp^{i \frac{2\pi d \sin \theta}{\lambda}})$ va donner $2(1 + \cos \frac{2\pi d \sin \theta}{\lambda})$.

$$I(\theta) = \frac{I_o}{2} \left(\frac{\sin \frac{\pi h \sin \theta}{\lambda}}{\frac{\pi h \sin \theta}{\lambda}} \right)^2 (1 + \cos \frac{2\pi d \sin \theta}{\lambda})$$

L'intensité est maximale quand la phase $\phi = m2\pi$ avec m entier donc pour $\sin\theta = \frac{m\lambda}{d}$. Pour $d = 10h = 1 \mu m$, l'allure de l'intensité est donnée ci-dessous. On observe les maxima d'intensité (franges d'interférences) dans la tache centrale de diffraction par une fente.

55. Pour un réseau, la distance en $\sin\theta$ de deux maxima principaux consécutifs est donnée par la même formule que pour deux fentes distantes de d : $\sin\theta = \frac{m\lambda}{d}$ car les N ondes diffractées sont en phase si les ondes diffractées par deux fentes consécutives sont en phase.
56. La largeur en $\sin\theta$ de la tache centrale de diffraction est lue sur la figure 1, $2(1,2 = 2\frac{\lambda}{h})$ et la largeur d'un maximum principal en $\sin\theta$ de 0,01 environ. La théorie prévoit $2\frac{\lambda}{Nd}$ pour la largeur d'un maximum principal donc on évalue N à 10 environ.
57. On n'observe plus de franges d'interférences et l'intensité est maximale en $\theta = 0$ et vaut N fois l'intensité diffractée maximale par une seule fente.

Principe du monochromateur

58. Faire le dessin classique, on trouve $\phi_i = \frac{2\pi d(\sin\theta - \sin i)}{\lambda}$.
59. Les maxima principaux sont donnés par $\phi_i = p 2\pi$ avec p entier appelé ordre, $\sin\theta - \sin i = p\frac{\lambda}{d}$: $p\frac{\lambda_1}{d} - p\frac{\lambda_2}{d} = \frac{\lambda_{max}}{Nd}$ dans le cas limite de séparation. On en déduit que $\frac{\lambda_{max}}{(\lambda_1 - \lambda_2)} = Np$.
60. C'est la largeur de la fente source.
61. A.N : $N = 981$
62. $i = \frac{\pi}{2} - \theta = \frac{\pi}{2} - \gamma$. Si les miroirs ne diffractaient pas, il faudrait $i = \theta = \gamma = \frac{\pi}{4}$ pour récupérer de la lumière en sortie.
63. $\delta = d(\cos\gamma - \sin\gamma)$, $d\cos\gamma$ avant diffraction et $-d\sin\gamma$ après diffraction par le miroir.
64. $\phi_r = \frac{2\pi d(\cos\gamma - \sin\gamma)}{\lambda}$
65. Cette différence de marche est nulle pour $\cos\gamma = \sin\gamma$ donc $\gamma = \frac{\pi}{4}$.
66. Le spectre d'ordre p est donné par $\cos\gamma - \sin\gamma = p\frac{\lambda}{d}$ or $\cos\gamma - \sin\gamma = \sqrt{2}\cos(\gamma + \frac{\pi}{4})$. A.N à l'ordre 1 : $\gamma_1 = 20,39^\circ$ et de $\gamma_2 = 20,36^\circ$ pour le doublet du sodium.
67. A.N : $\gamma_1' = -11,41^\circ$ et $\gamma_2' = -11,49^\circ$ à l'ordre 2 pour le doublet du sodium.
68. On sépare mieux les deux longueurs d'onde quand p augmente, la différence entre les deux angles γ est plus grande. Le pouvoir dispersif du réseau est défini par $\frac{\partial\gamma}{\partial\lambda}$ dans ce dispositif.
69. Dans les ordres très élevés, on rencontre deux problèmes : l'intensité diminue (en raison de la diffraction par un miroir de largeur h) et les spectres d'ordre différent se chevauchent.
70. Pas de question donc pas de réponse.
71. $\Delta i = \frac{h}{2f}$.
72. $\Delta\theta = \Delta\gamma = \Delta i = \frac{h}{2f}$
73. En différentiant $\cos\gamma - \sin\gamma = p\frac{\lambda}{d}$, on obtient $-\sin\gamma d\gamma - \cos\gamma d\gamma = p\frac{d\lambda}{d}$ d'où $p\Delta\lambda = d(\sin\gamma + \cos\gamma)\Delta\gamma$.
74. A.N à l'ordre 1 : $\Delta\lambda = 6,4 \text{ nm}$.

Troisième partie : Lasers, pinces optiques

I. Diodes Laser

75. $\vec{k} = k\vec{u}_x$ et $\vec{E} = E_0 \cos(\omega t - kx)\vec{u}_y$, en complexes $\vec{E} = E_0 \exp^{i(\omega t - kx)}\vec{u}_y$.

76. La composante tangentielle du champ électrique est toujours continue et le champ magnétique est continu s'il n'y a pas de courants surfaciques ce qui est le cas pour des milieux diélectriques parfaits non magnétiques.

77. $\vec{B} = \frac{\vec{k} \wedge \vec{E}}{\omega}$ pour une onde plane progressive harmonique de vecteur d'onde \vec{k} .

78. Dans le vide, $k = \frac{\omega}{c}$.

79. Dans le milieu, $k' = \frac{n\omega}{c}$.

80. L'onde transmise est dans le milieu d'indice n et se propage selon $+\vec{u}_x$ tandis que l'onde réfléchie se propage dans le vide selon $-\vec{u}_x$. Il n'y a pas de changement de pulsation.

$$81. \quad \vec{B}_r = -\frac{E_{or}}{c} \exp^{i(\omega t + kx)} \vec{u}_z$$

$$\vec{B}_t = \frac{nE_{ot}}{c} \exp^{i(\omega t - k'x)} \vec{u}_z$$

82. Ecrivons que la composante tangentielle du champ électrique et le champ magnétique sont continus en $x = 0$. $E_o + E_{or} = E_{ot}$ et $\frac{E_o}{c} - \frac{E_{or}}{c} = \frac{nE_{ot}}{c}$ donc $E_o - E_{or} = nE_{ot}$.

$$\text{On peut écrire } 1 + r = t \text{ et } 1 - r = nt \text{ et en déduire } r = \frac{1-n}{n+1} \text{ et } t = \frac{2}{n+1}.$$

83. De même, à la traversée de l'interface dans le sens milieu 1 d'indice n_1 ($x < 0$) vers milieu 2 d'indice n_2 ($x > 0$), on peut écrire $1 + r = t$ et $n_1(1 - r) = n_2t$ et en déduire $r = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$.

84. Pour la traversée de l'interface dans le sens milieu vers vide, $r' = \frac{n-1}{1+n} = -r$.

85. Après un aller (une réflexion milieu vers vide) $E_o r' \exp^{ik'L}$, après un aller et retour $E_o' = E_o r'^2 \exp^{i2k'L} = E_o r'^2 \exp^{in\omega 2L/c}$.

86. La partie réelle correspond au phénomène de dispersion et la partie imaginaire au phénomène d'absorption en général.

87. Si la partie imaginaire est négative, il y aura amplification et non absorption.

88. Pour que l'onde dans la cavité ait une amplitude constante, il faut que $E_o' = E_o$ donc que $r'^2 \exp^{in\omega 2L/c} = 1$.

$$89. \quad r'^2 \exp^{in\omega 2L/c} = r'^2 \exp^{in\omega 2L/c} \exp^{g\omega 2L/c} = 1$$

On trouve que $\exp^{in\omega 2L/c} = 1$ et $r'^2 \exp^{g\omega 2L/c} = 1$, $\omega_p = p \frac{2\pi c}{2Ln}$ avec p entier naturel et $\nu_p = p \frac{c}{2Ln}$

$$90. \quad \Delta\nu = \nu_{p+1} - \nu_p = \frac{c}{2Ln}$$

91. En régime permanent, $r'^2 \exp^{g\omega 2L/c} = 1$ et $\alpha_o = g\omega/c = 1/2L \ln(1/r'^2) = -\ln r'/L$

92. A.N : $\Delta\nu = 8,8 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$, $r' = 0,545$ et $\alpha_o = 1212 \text{ m}^{-1}$.

93. $g_o = \frac{\alpha_o}{\omega/c} = \frac{\alpha_o \lambda}{2\pi} = 1,63 \cdot 10^{-4}$ et on vérifie bien que $g \ll n = 3,40$.

94. L'intensité lumineuse est homogène à une puissance surfacique

$\vec{R} = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_o} = \frac{nE_o^2}{\mu_o c} \vec{u}_x$. Sa direction est la direction de propagation de l'onde progressive et la valeur moyenne temporelle de sa valeur algébrique représente la puissance moyenne qui traverse l'unité de surface perpendiculaire à la direction de propagation.

95. L'intensité de la diode laser est $\langle R \rangle = \frac{nE_o^2}{2\mu_o c}$.

96. En régime permanent, $\alpha_o = \alpha(I) = \frac{\alpha_m I}{1 + \frac{I}{I_m}}$ d'où $I = 6,23 \text{ mW}$ et l'intensité I_s du faisceau laser en sortie vaut $I_s = I - I_r = 4,36 \text{ mW}$ avec $I_r = r'^2 I$.

II. Pincés optiques

97. Les actions exercées sur le dipôle a pour résultante $q\vec{E}(A^+) - q\vec{E}(A^-)$ et pour moment résultant en O : $\overrightarrow{OA^+} \wedge q\vec{E}(A^+) + \overrightarrow{OA^-} \wedge -q\vec{E}(A^-)$.
98. Le moment résultant en O vaut alors $\overrightarrow{OA^+} \wedge q\vec{E}(O) - \overrightarrow{OA^-} \wedge q\vec{E}(O) = \vec{p} \wedge \vec{E}(O)$ car $\vec{p} = q\overrightarrow{A^-A^+}$.
99. Le moment résultant en O a pour effet d'aligner le dipôle sur le champ électrique.
100. $\vec{F} = \left[(p_x \vec{u}_x, \text{grad}) E_x \vec{u}_x \right] = p_x \frac{\partial E_x}{\partial x} \vec{u}_x$, cette force est selon \vec{u}_x si $\frac{\partial E_x}{\partial x} > 0$ donc l'effet de la résultante est de déplacer le dipôle dans les régions de champ électrique intense.
101. Dessin des lignes de champ créées par une charge ponctuelle positive et par une charge ponctuelle négative.
102. Dans un solvant dipolaire comme l'eau, les molécules d'eau se comportent comme des dipôles dans le champ électrique créé par les anions et les cations. Les molécules d'eau s'alignent selon les lignes de champ électriques des ions et se déplacent dans les régions de champ intense donc les molécules d'eau s'agglutinent autour des ions en dirigeant leur pôle positif quand il s'agit d'anion (charge négative) et leur pôle négatif quand il s'agit de cation (charge positive).
103. Le champ électrique va déformer le nuage électronique et créer une polarisation induite.
104. α est homogène à $\frac{p}{\epsilon_0 E}$ donc à $\frac{p}{F}$. \vec{P} étant le vecteur polarisation, il est homogène à une densité volumique de moment dipolaire donc α est homogène à un volume.
105. Sachant que les lignes de champ du gradient de $\vec{E}_o(\vec{r})$ convergent au point de confinement du piège, l'objet qui possède un moment dipolaire va se déplacer vers les régions de champ électrique intense donc le point de convergence et \vec{F}_R se comportera comme une force de rappel vers la position souhaitée de l'objet dans le piège.
106. On peut faire léviter l'objet dans l'air si la somme des forces appliquées est nulle. Le poids de l'objet est négligeable car $mg = 4/3\pi r^3 \rho g = 10^{-16} N$, à comparer évidemment à F_R et à F_D . Il faut donc $\vec{F}_R + \vec{F}_R = \vec{0}$
107. $F_R = \langle F \rangle = \epsilon_0 \frac{\alpha}{2} \vec{E}_o(\vec{r}) \cdot \text{grad} E_o(\vec{r}) = \epsilon_0 \frac{\alpha}{2} E_o \frac{\partial E_o}{\partial z}$. La condition de stabilité du piège selon la direction z est $E_o \frac{\partial E_o}{\partial z} < 0$ pour que la force de rappel s'oppose à la force dite de diffusion selon $+\vec{u}_z$ ici.
108. On calcule d'abord E_o en utilisant la puissance du laser : $P = \frac{E_o^2 \lambda^2}{2\mu_0 c}$ d'où $E_o \simeq 2 \cdot 10^7 V.m^{-1}$.
 $F_D = \frac{\epsilon_0 \alpha^2 \omega^4 E_o^2}{12\pi c^4} \simeq 10^{-13} N$.

On peut utiliser le modèle car $2a = 0,1 \mu m \ll \lambda = 1 \mu m$, on constate que le poids est bien négligeable devant F_R et F_D . L'ordre de grandeur de E_o est cohérent pour un laser.

Agrégation de sciences physiques

Concours externe

OPTION C : PHYSIQUE APPLIQUÉE

Composition d'électronique et d'électrotechnique ♦ Session : 2009

PROBLÈME 1 Mesures de position

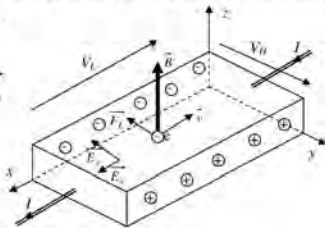
1 - Partie 1 : Capteurs à effet Hall

- 1.1.1. décalage de 120° électrique donne un déphasage mécanique de 60° entre capteurs.
pour paire de pôle $p=2$
- 1.1.2. Force de Laplace ou de Lorentz :
 $\vec{F}_L = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B} = -e \cdot v \cdot B \cdot \vec{y}$
- 1.1.3. accumulation de charges (négative et positive) sur les faces

force Fl est compensée par l'effort électrostatique du champ E_y

$$\vec{E}_y = -v \cdot B \cdot \vec{y}$$

1.1.4. $\vec{v} = -\mu \vec{E}_y$



1.1.5. $\vec{v} = -\mu \vec{E}_y$

1.1.6. $V_H = -\vec{E}_y \cdot \vec{l} = v \cdot B \cdot l = \mu \cdot E_y \cdot B \cdot l = \mu \cdot \frac{V_L}{L} \cdot B \cdot l$

1.1.7. $S = \mu \cdot \frac{l}{L} = \mu$

1.1.8. $I = V_L \cdot \frac{l \cdot h}{\rho \cdot L}$

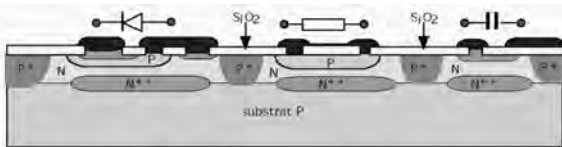
1.1.9. $\rho = \frac{l}{n \cdot q \cdot \mu}$

1.1.10. $I = E_y \cdot J \cdot h \cdot n \cdot q \cdot \mu$

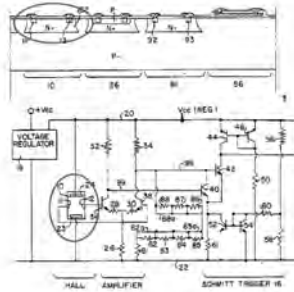
1.2.1.

Couche	Nature	Matériaux	Moyen de réalisation
N	Semi-conductrice	Phosphore dans Silicium	Diffusion
P	Semi-conductrice	Bore dans Silicium	Diffusion
SiO ₂	Isolante	Silicium	Oxydation
(c)	Conductrice	Aluminium	Dépôt sous phase vapeur

1.2.2.



1.2.3.



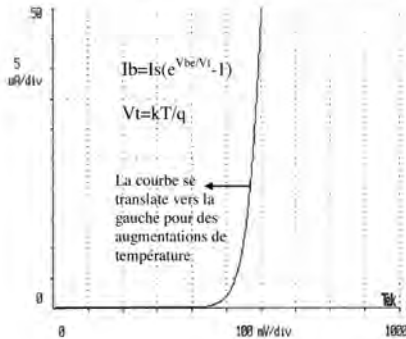
1.3.1.

Amplificateur différentiel

1.3.2.

$$V_{be} = 0,6 \text{ V}, \beta = 7,5/0,045 = 165$$

1.3.3.



1.3.4.

Permet d'assurer l'équilibre entre les courants issus de T1 et T2

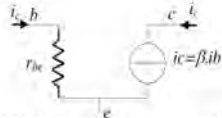
1.3.5.

$$I_R = I_{c1} + I_{c2}, I_{c1} = I_{c2}, I_R = (E/2 - V_{be}) / (R_e/2 + R) = 3 \text{ mA}$$

1.3.6.

$$V_{s0} = E - R_e I_{c2} = E - R_e I_R / 2 = 3,5 \text{ V avec } R_e = 1000 \Omega \text{ A CONFIRMER}$$

1.3.7.

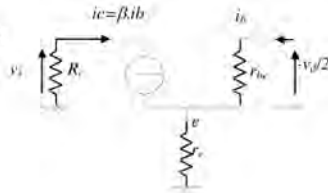


$$r_{be} = \frac{kT}{q} \cdot \frac{\beta}{I_{c0}} = 25 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{165}{1,5 \cdot 10^{-3}} = 2750$$

1.3.8.

1.3.9.

$$\frac{V_s}{V_d} = \frac{\beta R_e}{2(r_{be} + \beta r_e)} = 6,5$$



1.3.10.

Comparateur pour indiquer un pôle nord ou un pôle sud magnétique + Hystérésis afin d'éviter de basculer la sortie sur des bruits

1.3.11.

 Interrupteurs ouverts ou fermés avec chute de tension $V_{ce} = 0,2 \text{ V}$

1.3.12.

 Si V_s petit Q1 OFF \Rightarrow C1 potentiel élevé \Rightarrow Q2 ON \Rightarrow VT état « bas »

1.3.13.

$$V_{TL} = E - R_2 I_{c2} = 3,1 \text{ V}$$

1.3.14.

$$V_{S1} = 3,49 \text{ V}$$

1.3.15.

$$V_{TH} = E = 5 \text{ V}$$

1.3.16.

$$V_{S2} = R_e I_{c1} + V_{be} = 2,78$$

2 - Partie 2 : Capteurs de type résolveur ou LVDT

2.1.1

$$\underline{E}_1 = jL\omega \underline{I}_R \quad \underline{E}_2 = jM'(x)\omega \underline{I}_R \quad \underline{E}_3 = jM''(x)\omega \underline{I}_R$$

2.1.2

$$\underline{S} = K_d \cdot j \cdot (M'(x) - M''(x)) \omega \underline{I}_R = K_d \cdot j \cdot 2a \cdot L' \cdot x \cdot \omega \underline{I}_R$$

2.1.3

$$\underline{I}_R = \frac{V_R}{R_S + j \cdot L \cdot \omega}$$

2.1.4

$$\frac{\underline{S}}{V_R} = \frac{j \cdot K_d \cdot 2a \cdot L' \cdot x \cdot \omega}{R_S + j \cdot L \cdot \omega}$$

2.1.5

$$\underline{T}(j\omega) = T_0 \cdot \frac{j\omega}{1 + j\frac{\omega}{\omega_0}} \quad T_0 = 2K_d a \cdot \frac{L^3}{L} \cdot x$$

Tracé de bode de :

Pour $\omega \gg \omega_0$ $\omega_0 = \frac{R_s}{L}$
 $\varphi = 90 - \arctan(\omega / \omega_0) =$

2.1.6

23 °

2.2.1

Démodulation d'amplitude

2.2.2

Détection synchrone. Détecteur de crête ne permet pas de distinguer les valeurs de x positives ou négatives

2.2.3

$$s_m(t) = K_m \cdot E_s \cdot \cos(\omega t) \cdot K_x \cdot x \cdot \cos(\omega t + \varphi) = \frac{K_m \cdot E_s \cdot K_x \cdot x}{2} (\cos(2\omega t + \varphi) + \cos(\varphi))$$

$$\frac{K_m \cdot E_s \cdot K_x \cdot x}{2} \cos(\varphi)$$

On doit conserver le terme

2.2.4

La fréquence de coupure doit être choisie inférieure à 2ω

2.2.5

La phase varie et donc la sortie

2.2.6

$$V_r = k_v \cdot \frac{x}{y} = k_v \cdot \frac{K}{K'} \cdot x$$

La tension n'est plus fonction du déphasage.

Le dispositif n'est donc plus sensible aux variations de paramètres de la ligne.

3 - Partie 3 : CEM des câbles de connexions

3.1.1

$$\langle I \rangle = \frac{I_{\max}}{2}$$

$$I_{eff} = \sqrt{\frac{1}{T} \int i^2(t) dt} = \frac{I_{\max}}{\sqrt{2}}$$

3.1.2

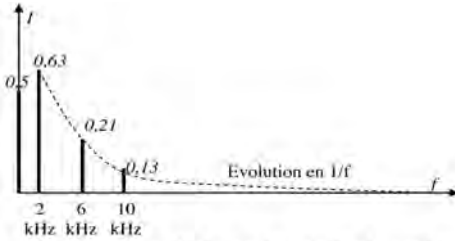
Fondamental = $1/500 \mu s = 2 \text{ kHz}$ Que du sinus (fonction impaire) $\Rightarrow A_n = 0$

3.1.3

$$i(t) = \frac{I_{\max}}{2} + \frac{2I_{\max}}{\pi} \left(\frac{\sin(\omega t)}{1} + \frac{\sin(3\omega t)}{3} + \frac{\sin(5\omega t)}{5} + \dots \right)$$

$$B_1 = 0,64, B_3 = 0,21, B_5 = 0,13$$

3.1.4



$$i(t) = \frac{I_{\max}}{2} + \frac{2I_{\max}}{\pi} \left(\frac{\sin(bt)}{1b} + \frac{\sin(3bt)}{3b} + \frac{\sin(5bt)}{5b} + \dots \right)$$

3.1.5

Avec $b=1,26 \cdot 10^6$

$$B_1 = 0,64, \quad B_3 = 0,21, \quad B_5 = 0,13$$

3.1.6

Les harmoniques basses fréquences sont peu modifiées

.En haute fréquence > 5 MHz le second spectre évolue en $1/f^2$ et décroît beaucoup plus vite

3.2.1

$$e(t) = -\frac{d\phi}{dt} = -S \cdot \frac{dB}{dt}$$

3.2.2

$$V_{RR} = \frac{R_R}{R_L + R_R} \cdot e$$

En plaquant ou en torsadant on diminue S et donc l'amplitude de $e(t)$

3.2.3

$$I_e = \frac{e}{R_L + R_R}$$

3.2.4

$$V_+ - V_- = V_E + \frac{R_{MC}}{R_{L1} + R_{MC}} \cdot e_1(t) - \frac{R_{MC}}{R_{L2} + R_{MC}} \cdot e_2(t)$$

$$\sim V_E \text{ si } R_{L1} = R_{L2} = R_L$$

$R_{MC} \gg R_L$ (grande impédance d'entrée)

$e_1 = e_2$ par symétrie des entrées et du câblage (câbles torsadés)

3.2.5

3.3.1

$$\frac{V_{RR}(p)}{V_E(p)} = \frac{R_{eq} C_{LP} \cdot p}{1 + R_{eq} (C_{LP} + C_{LM}) p} \quad \text{Cas (c)} \quad R_{eq} = \frac{R_E \cdot R_R}{R_E + R_R}$$

3.3.2

$$V_{RR}(t) = \frac{C_{LP}}{C_{LP} + C_{LM}} e^{-\frac{t}{R_{eq}(C_{LP} + C_{LM})}}$$

3.3.3

$$C_{LP} / (C_{LP} + C_{LM})$$

Augmentation de C_{LM} et donc diminution de V_{RR} et des perturbations

3.3.4

Les tensions perturbatrices sont identiques sur chacune des lignes et sont donc éliminées lors de la mesure différentielle

3.3.5

Le blindage draine les courants perturbateurs vers la masse.
Aucun courant perturbateur ne transite en effet via CLM car le potentiel du blindage est constant (0 V).

PROBLÈME 2

I. Puissance transportée par une ligne triphasée. Limites

1.1 Puissances actives et réactives

$$1.1.1 \quad P_A = 3 \cdot V_A \cdot I \cdot \cos \varphi_A$$

$$1.1.2 \quad P_B = 3 \cdot V_B \cdot I \cdot \cos \varphi_B$$

$$1.1.3 \quad P_B = P_A$$

$$1.1.4 \quad Q_A = 3 \cdot V_A \cdot I \cdot \sin \varphi_A$$

$$1.1.5 \quad Q_B = 3 \cdot V_B \cdot I \cdot \sin \varphi_B$$

$$1.1.6 \quad Q_L = 3 \cdot X \cdot I^2$$

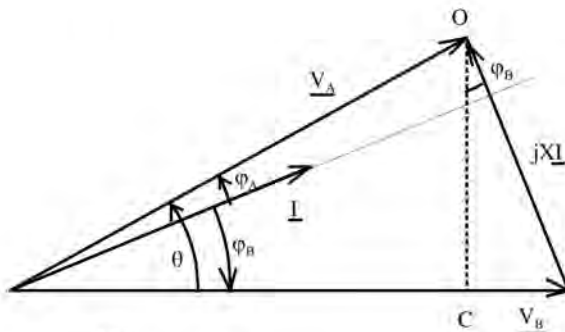
$$1.1.7 \quad Q_A = Q_B + Q_L$$

1.1.8 Pour la source V_A , on a la convention générateur, les puissances P_A et Q_A sont donc des puissances fournies si elles sont positives. Pour la source V_B et la réactance de ligne X_L , on a la convention récepteur, Il s'agit de puissances reçues si elles sont positives.

1.2 Diagramme de Fresnel dans le cas général

$$1.2.1 \quad \underline{V}_A = \underline{V}_B + jX \cdot \underline{I}$$

1.2.2 Diagramme



$$1.2.3 \quad \cos \varphi_B = \frac{OC}{XI} \quad \text{donc } OC = XI \cdot \cos \varphi_B$$

$$\sin \theta = \frac{OC}{V_A} \quad \text{donc } OC = V_A \cdot \sin \theta$$

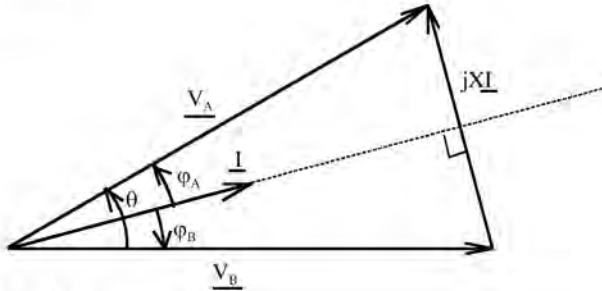
$$P_B = 3V_B \cdot I \cdot \cos\varphi_B = 3 \cdot \frac{V_A \cdot V_B}{X} \cdot \sin\theta = P_A$$

1.2.4 La puissance circule de A vers B si $P_A > 0$ donc si $\theta > 0$.

1.2.5 P_A est maxi si $\theta = 90^\circ$.

1.3 Diagramme de Fresnel dans le cas particulier $V_A = V_B$

1.3.1 $V_A = V_B$



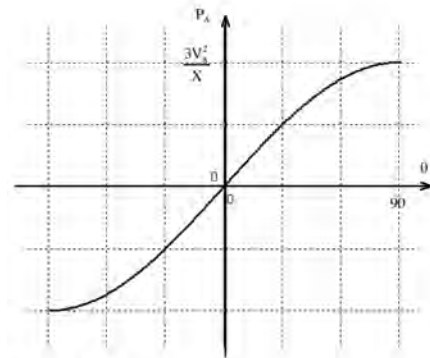
1.3.2 $\varphi_A = -\varphi_B$

1.3.3 $\varphi_A = -\varphi_B = \frac{\theta}{2}$

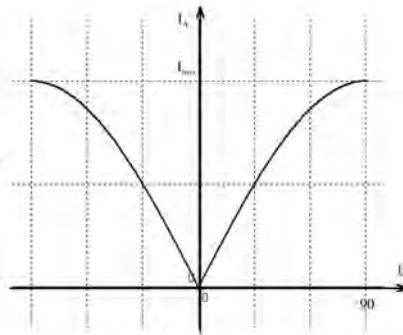
1.3.4 $P_A = 3 \cdot \frac{V_A \cdot V_B}{X} \cdot \sin\theta = 3 \cdot \frac{V_A^2}{X} \cdot \sin\theta$

1.3.5 D'après le diagramme de Fresnel : $\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{XI/2}{V_A}$ d'où $I = \frac{2 \cdot V_A}{X} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$

1.3.6 Allure des caractéristiques $P_A(\theta)$ et $I(\theta)$ pour $-\pi/2 < \theta < \pi/2$.



$$P_{Amax} = \frac{3V_A^2}{X}$$



$$I_{max} = \frac{2V_A}{X} \sin\left(\frac{\pi}{4}\right)$$

1.3.7 Application numérique : $V_A = V_B = 231 \text{ kV}$, $X = 130 \Omega$.

$$1.3.7.1 P_{\text{Mth}} = 3 \cdot \frac{V_A \cdot V_B}{X} = 1231 \text{ MW}$$

$$1.3.7.2 P_A = 3VI \cdot \cos \varphi_A \text{ et } \varphi_A = 45^\circ, \text{ donc } I = \frac{P}{3V \cdot \cos \varphi} = 251,3 \text{ A}$$

$$1.3.7.3 Q_A = 3VI \cdot \sin \varphi_A = 1231 \text{ MVAR} \text{ et } \varphi_B = -45^\circ \text{ donc } Q_B = -1231 \text{ MVAR.}$$

$$Q_L = 3X I^2 = 2463 \text{ MVAR}$$

1.3.7.4 Commentaires :

La source A ($Q_A > 0$ et convention générateur) et la source B ($Q_B < 0$ et convention récepteur) fournissent de la puissance réactive à la ligne ($Q_L > 0$ et convention récepteur).

$$1.3.7.5 f_{pA} = f_{pB} = \cos \varphi_A = 0,707$$

1.3.7.6 Commentaires : Les valeurs de facteurs de puissance sont très mauvaises (surtout en présence ici de puissances de très fortes valeurs).

Un surdimensionnement de la ligne serait donc nécessaire.

1.3.8 Limite thermique

$$1.3.8.1 \theta = \text{Arc sin} \left(\frac{XI}{2V_A} \right) = 48^\circ. P_{\text{nom}} = \frac{3V_A^2}{X} \sin \theta = 917 \text{ MW}$$

1.3.8.2 Conséquence : La limite thermique impose une puissance active transportée diminuée de 25%.

$$1.3.8.3 \varphi_A = -\varphi_B = \frac{\theta}{2} = 24^\circ. Q_A = 410 \text{ Mvar} ; Q_B = -410 \text{ Mvar} ; Q_L = 820 \text{ Mvar}$$

$$1.3.8.4 f_{pA} = f_{pB} = \cos \varphi = 0,913$$

1.3.9 Limite de stabilité

$$1.3.9.1 P_A = \frac{3V^2}{X} \sin \theta = 380 \text{ MW}$$

$$1.3.9.2 I = \frac{2V_A}{X} \sin \frac{\theta}{2} = 556 \text{ A}$$

1.3.9.3 Conséquence : La limite de stabilité impose une puissance active transportée diminuée de 69%.

$$1.3.9.4 Q_A = 60 \text{ Mvar} ; Q_B = -60 \text{ Mvar} ; Q_L = 120 \text{ Mvar.}$$

$$1.3.9.5 f_{pA} = f_{pB} = \cos \varphi_A = 0,988$$

1.3.9.6 Conclusion : Les limites (thermique et de stabilité) imposent une valeur maximale de θ (respectivement $48,16^\circ$ et 18°), ce qui limite la puissance active transportable. (Voir la caractéristique $P_A(\theta)$).

II. FACTS de type parallèle

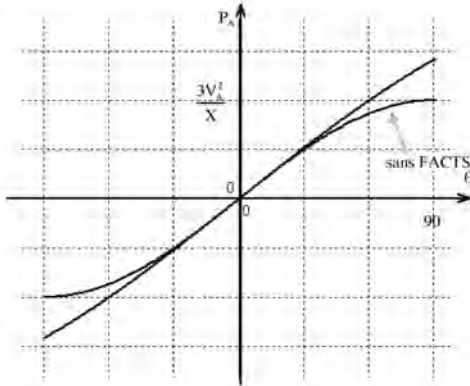
2.1 Relations générales

$$2.1.1 P_A = \frac{3V_A V_C}{X/2} \sin \theta_1$$

$$2.1.2 P_B = \frac{3V_B V_C}{X/2} \sin \theta_2$$

2.1.3 $\theta_1 = \theta_2$

2.1.4 $\theta_1 = \theta_2 = \theta/2$

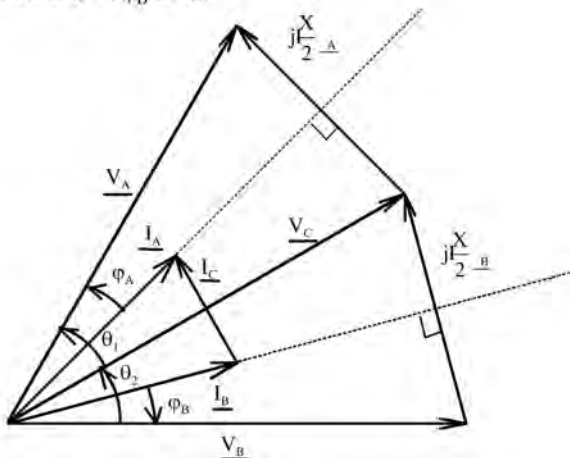
 2.1.5 Allure de la caractéristique $P_A(\theta)$ pour $-\pi/2 < \theta < \pi/2$.

 2.2 On commande le FACTS de telle sorte que $V_C = V_A = V_B = 231kV$

2.2.1
$$P_A = \frac{3V_A V_C}{X/2} \sin \frac{\theta}{2} = \frac{6V_A^2}{X} \sin \frac{\theta}{2}$$

Si on compare cette puissance à celle de la question 1.3.4, on trouve :

$$\frac{\frac{6V_A^2}{X} \sin \frac{\theta}{2}}{3 \cdot \frac{V_A^2}{X} \cdot \sin \theta} = \frac{2 \cdot \sin \frac{\theta}{2}}{\sin \theta} = \frac{1}{\cos \frac{\theta}{2}} > 1 \text{ pour } \theta > 0$$

2.2.2 $\varphi_A = \theta/4 = 4,5^\circ$; $\varphi_B = -4,5^\circ$



2.2.3 Tracé des grandeurs \vec{I}_A et \vec{I}_B : voir sur le diagramme de Fresnel précédent.

On déduit : $\varphi_A = \theta/4 = 4,5^\circ$; $\varphi_B = -4,5^\circ$

2.2.4 Tracer \vec{I}_C : voir sur le diagramme de Fresnel précédent

$$2.2.5 \quad \sin \frac{\theta_1}{2} = \frac{1}{2} \frac{X}{V_A} \frac{I_A}{2} \quad \text{donc} \quad I_A = \frac{2V_A \sin \frac{\theta_1}{2}}{X/2} \quad I_A = \frac{2V_A \sin \frac{\theta_1}{2}}{X/2}$$

2.2.6 Application numérique : $V_C = V_A = V_B = 231 \text{ kV}$ $\theta = 18^\circ$ $X/2 = 65\Omega$.

$$2.2.6.1 \quad P_A = \frac{3V_A V_C}{X/2} \sin \frac{\theta}{2} = 385 \text{ MW}$$

$$2.2.6.2 \quad I_A = I_B = 558 \text{ A} \quad \text{et} \quad I_C = I_A - I_B \quad \sin \frac{\theta_1}{2} = \frac{I_C}{2I_A} \quad \text{donc} \quad I_C = 2I_A \cdot \sin \frac{\theta_1}{2} = 87,5 \text{ A}$$

$$2.2.6.3 \quad Q_A = 3V_A I_A \sin \varphi_A = 30 \text{ Mvar} ; \quad Q_B = -30 \text{ Mvar}$$

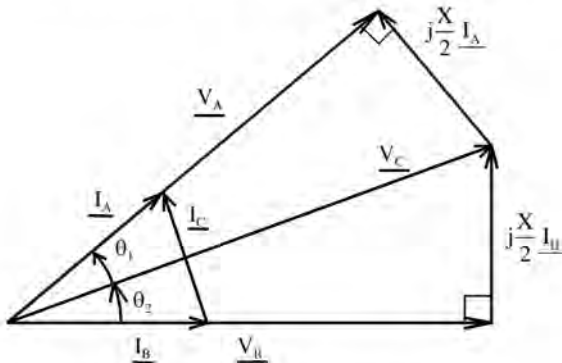
$$2.2.6.4 \quad Q'_L = 2,3 \cdot \frac{X}{2} I_A^2 - 3V_C I_C = 60 \text{ Mvar}$$

$$2.2.6.5 \quad f_{pA} = f_{pB} = \cos \varphi_A = 0,997$$

2.2.7 La puissance transportée est très légèrement supérieure (+1,3 %) à celle obtenue sans FACTS. On reste toutefois très éloigné des possibilités thermique de la ligne. La puissance réactive est fortement diminuée (-50%).

2.3 On commande le FACTS de telle sorte que I_B soit en phase avec V_B

2.3.1



$\theta_1 = \theta_2$ et $V_A = V_B$, donc les triangles sont semblables. $\varphi_A = 0$

$$2.3.2 \quad V_C = \frac{V_B}{\cos \theta_2} \quad V_C = \frac{V_B}{\cos \theta_2}$$

$$2.3.3 \quad V_C = 234 \text{ kV}. \quad P_A = \frac{3V_A V_C}{X/2} \sin \theta_1 = \frac{6V_A^2}{X} \cdot \frac{\sin \theta_1}{\cos \theta_2} = \frac{6V_A^2}{X} \cdot \tan \theta_1 = \frac{6V_A^2}{X} \cdot \tan \frac{\theta}{2}$$

2.3.4 Le rapport des puissances est de $\frac{6.V^2}{3.\frac{V^2}{X}.\sin\theta} \cdot \frac{\tan\frac{\theta}{2}}{\cos^2\frac{\theta}{2}} = \frac{1}{\cos^2\frac{\theta}{2}} > \frac{1}{\cos\frac{\theta}{2}} > 1$ pour $\theta > 0$.

2.3.5 Application numérique : $V_A = V_B = 231 \text{ kV}$ $\theta = 18^\circ$ $X/2 = 65\Omega$.

2.3.5.1 On trouve $P_A = 390 \text{ MW}$. Cette puissance est légèrement supérieure à la précédente

2.3.5.2 $I_A = I_B = \frac{P}{3V_A} = 563 \text{ A}$; $I_C = 2I_A \sin\theta = 176 \text{ A}$

2.3.5.3 $Q_A = Q_B = 0$.

2.3.5.4 $Q'_L = 2.3.\frac{X}{2}.I_A^2 - 3V_C I_C = 0$

2.3.5.5 $f_{pA} = f_{pB} = \cos\varphi_A = 1$

2.3.6 Le commande du FACTS de type parallèle de telle sorte que i_B soit en phase avec v_B permet encore d'augmenter légèrement la puissance transportée par la ligne (+2,7%). On reste toutefois toujours très éloigné des possibilités thermiques de la ligne. La puissance réactive est ici complètement annulée.

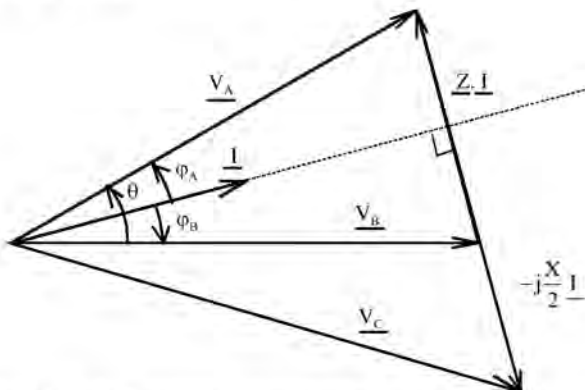
III. FACTS de type série

3.1 $P_A = \frac{3V_A V_B}{Z} \cdot \sin\theta$ donc $Z = \frac{3V_A V_B}{P_A} \cdot \sin\theta$

3.2 Application numérique : $Z = \frac{3V_A V_B}{P_A} \cdot \sin\theta = 55\Omega$

3.3 $Z_F = |Z - X| = 75\Omega$ de type capacitif.

3.4 Diagramme de Fresnel :



3.5 direction de \vec{I} : voir diagramme de Fresnel précédent. $\varphi_A = \theta/2 = 9^\circ$; $\varphi_B = -9^\circ$

$$3.6 \quad \sin \varphi_A = \frac{ZI}{2V_A} \quad \text{donc } I = \frac{2V_A}{Z} \cdot \sin \varphi_A = 1315 \text{ A} \quad \text{et } V_S = Z \cdot I = 98 \text{ kV}$$

3.7 Placer $\overline{V_C}$: voir le diagramme de Fresnel précédent

$$\underline{V_C} = \underline{V_A} - j \frac{X}{2} \underline{I} \quad ; \quad \frac{X}{2} \cdot I = 85,5 \text{ kV} \quad \text{triangle rectangle} \quad V_A \cdot \cos \varphi_A = 228 \text{ kV}$$

$$\frac{Z}{2} \cdot I + \frac{X}{2} \cdot I = 49 \text{ kV} \quad \text{soit} \quad V_C = 233 \text{ kV}$$

$$3.8 \quad \theta_1 = 24,2^\circ \quad ; \quad \text{On vérifie que } 3 \frac{V_A V_B}{X/2} \sin \theta_1 = 900 \text{ MW} = P_A$$

$$3.9 \quad Q_A = 3 \cdot V_A \cdot I \cdot \sin \varphi_A = 142 \text{ Mvar} \quad ; \quad Q_B = -142 \text{ Mvar}$$

$$3.10 \quad Q'_L = 3 \cdot Z \cdot I^2 = 285 \text{ MW}$$

$$3.11 \quad f_{pA} = f_{pB} = \cos \varphi_A = 0,988$$

3.12 Tout en respectant la limite de stabilité ($\theta_{\max} = 18^\circ$), ce type de FACTS permet d'augmenter fortement la puissance transportée par la ligne (+137%).

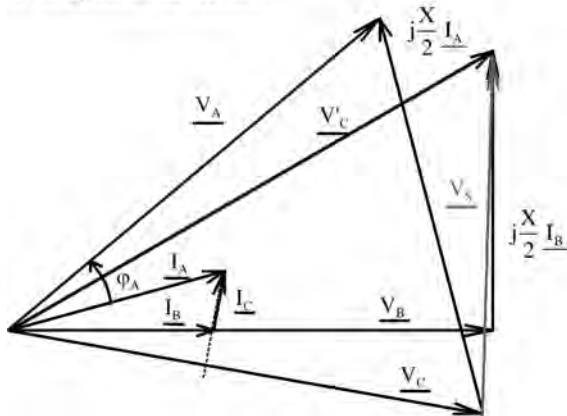
IV. FACTS hybride ou UPFC (Unified Power Flow Controller)

$$4.1 \quad P_A = 3 \frac{V_A V_C}{X/2} \sin \theta_1 \quad \text{donc } \theta_1 = \arcsin \frac{P_A \cdot X/2}{3V_A \cdot V_C} = 21,43^\circ$$

$$4.2 \quad \theta_1 = \arcsin \frac{P_A \cdot X/2}{3V_A \cdot V_C} = 21,43^\circ \quad \text{et} \quad \varphi_A = \theta_1/2 = 10,72^\circ$$

$$4.3 \quad I_A = \frac{P_A}{3V_A \cos \varphi_A} = 1322 \text{ A} \quad \text{valeur inférieure à } I_{\text{nom}}$$

4.4 Diagramme de Fresnel :



4.5 On souhaite que \underline{I}_B soit en phase avec \underline{V}_B .

$$4.5.1 \quad I_B = \frac{P_A}{3V_B} = 1299A$$

4.5.2 Placer $\overline{V'_C}$ puis $\overline{V_S}$: voir le diagramme de Fresnel précédent

$$4.5.3 \quad \underline{V'_C} = \underline{V_B} + j\frac{X}{2}\underline{I_B} ; \frac{X}{2}I_B = 84,5kV ; \quad V'_C = \sqrt{V_B^2 + \left(\frac{X}{2}I_B\right)^2} = 246kV$$

V_C en retard de $3,43^\circ$ sur V_B

$$OA = V_B - V_C \cos 3,43 = 414V \quad \text{et} \quad OC = \frac{X}{2}I_B + V_C \sin 3,43 = 98kV$$

$$\text{Soit : } V_S = \sqrt{OC^2 + OA^2} = 98kV$$

$$4.5.4 \quad \beta = -90,24^\circ ;$$

$$4.5.5 \quad P_S = 3V_S I_B \cos \beta = -1,6MW$$

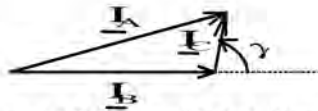
$$4.5.6 \quad Q_S = 3V_S I_B \sin \beta = -383Mvar \quad (\text{fonctionnement capacitif})$$

$$4.5.7 \quad \underline{I_C} = \underline{I_A} - \underline{I_B} ; \quad \text{déphasage de } \underline{I_A} / \underline{I_B} = -7,3^\circ$$

$$OA = I_A \cos 7,28 - I_B = 12,5A \quad \text{et} \quad OC = I_B \sin 7,3 = 167,5A$$

$$\text{Soit } I_C = \sqrt{OA^2 + OC^2} = 168A$$

4.5.8



$$\gamma_1 = 85,79^\circ ; \quad \gamma = -(85,79 + 3,43) = -89,22^\circ \quad P_C = 3V_C I_C \cos \gamma = 1,6MW$$

Commentaire : on retrouve $P_C = -P_S$ en cohérence avec l'énoncé du sujet qui précisait :

« En ce qui concerne la puissance active, si la partie parallèle consomme une puissance P_C , cette puissance est fournie par la partie série (P_S) de sorte que globalement, le FACTS ne consomme pas de puissance active ».

$$4.5.9 \quad Q_C = 3V_C I_C \sin \gamma = -116Mvar \quad (\text{capacitif})$$

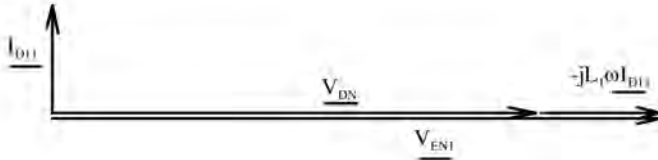
4.6 Comme attendu, la partie « série » du FACTS hybride permet d'augmenter la puissance transportée tout en respectant les limites thermiques et de stabilité. La partie « parallèle » permet le réglage du facteur de puissance de la source B à 1.

Ce dispositif est nettement supérieur aux précédents. La puissance apparente du FACTS limitera ses performances.

V. Exemple de structure : FACTS parallèle

5.1 $\underline{V}_{DN} = \underline{V}_{ENI} + jL\omega I_{DII}$

5.2



5.3 $V_{DN} = \frac{20 \cdot 10^3}{\sqrt{3}} = 11,5kV ; L_1\omega I_{DII} = 1,5kV ; V_{ENI} = 13,0kV ;$

$I_{CI} = \frac{20}{400} I_{DII} = 563A.$

5.4 voir document-réponse 1 $V_{ENmax} = 18,4kV$ $v_{EN}(t)$ en phase avec v_{DN} .

5.5 $U_{DC} = \frac{V_{dII} \cdot \sqrt{2}}{0,4} = 46kV$

5.6 $u_{EF} = v_{EN} - v_{FN} \quad (1)$

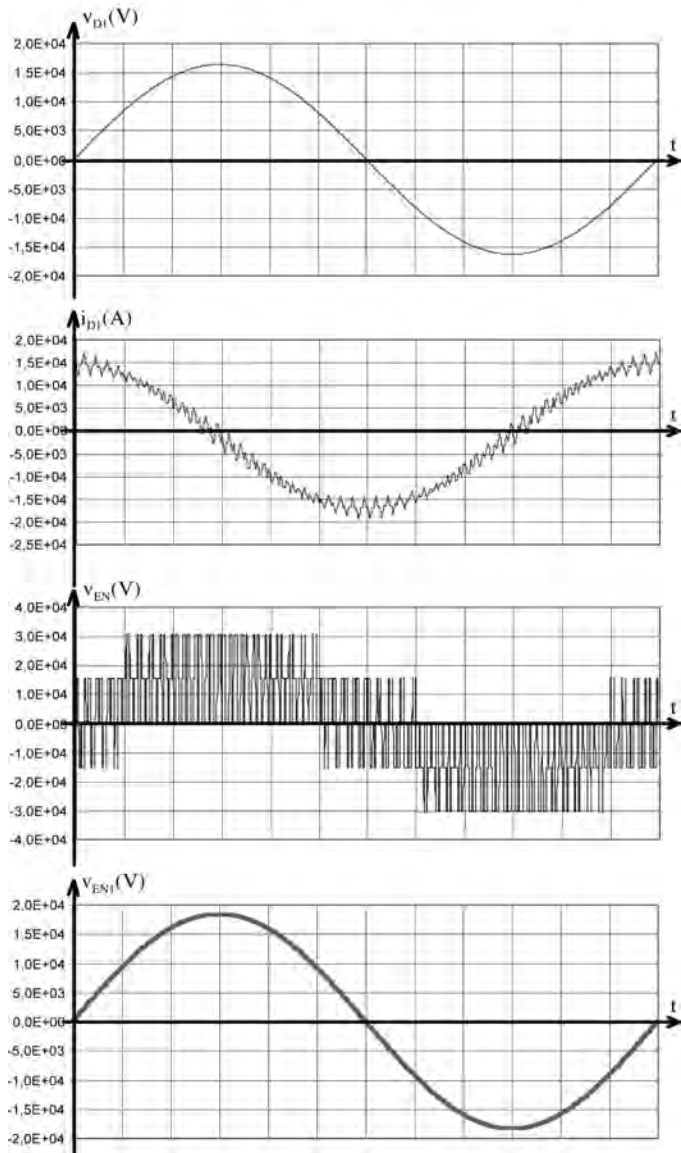
$u_{GE} = v_{GN} - v_{EN} \quad (2)$

$0 = v_{EN} + v_{FN} + v_{GN} \quad (3)$

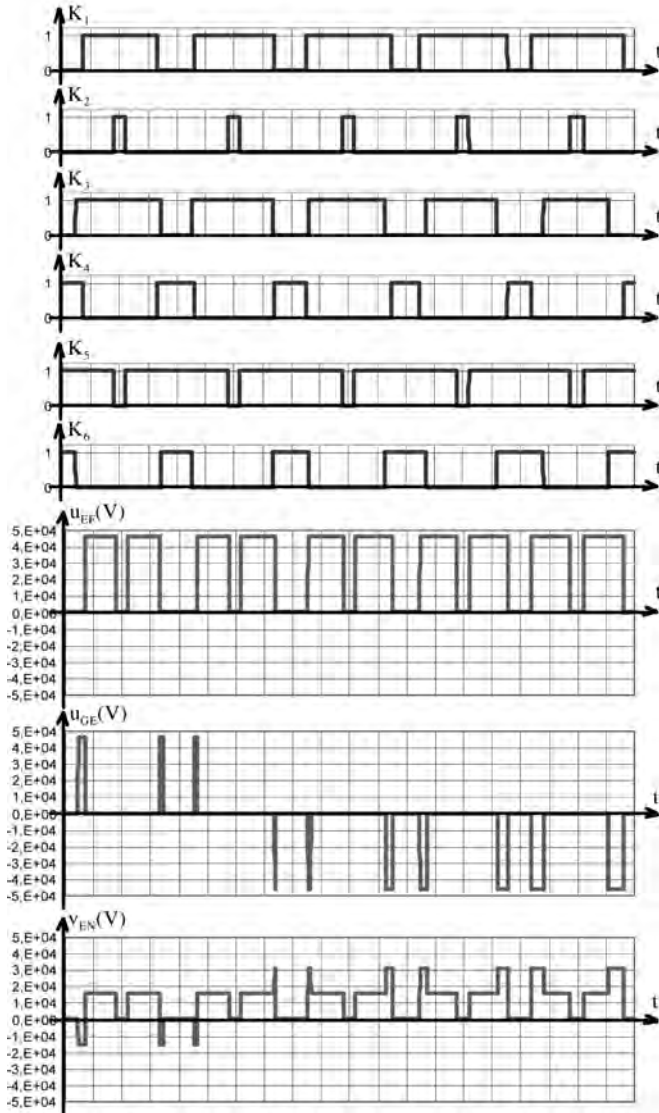
$(1)-(2)+(3) \rightarrow v_{EN} = \frac{u_{EF} - u_{GE}}{3}$

5.7 Voir document-réponse 2 .

document-réponse I



document-réponse 2



Agrégation de sciences physiques

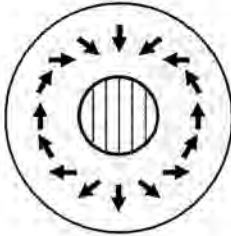
Concours externe

OPTION C : PHYSIQUE APPLIQUÉE

Problème de physique appliquée ♦ Session : 2009

Partie I

Q1



Q2 Lignes équidistantes car H (donc B) est uniforme dans la cavité

Q3 C'est un problème magnétostatique

En tout point de l'espace (intérieur ou extérieur au cylindre) la densité de courant est nulle.

On a donc :

$$\text{rot } \vec{H} = \vec{0}$$

Q4 $\text{rot } \vec{H} = \vec{0} \Rightarrow \vec{H} = -\text{grad}V$ avec V le potentiel scalaire

(rajouter une question pour guider : montrer que H dérive d'un potentiel scalaire)

Compte tenu de la symétrie du problème (pseudoplane suivant Oz) toutes les grandeurs physiques sont indépendantes de z . $V = V(x, y)$

$$H_z = -(\partial V / \partial z) = 0$$

Q5 On choisit les points correspondants à $\theta=0, \pi/2$ et $\pi/4$:

$$\vec{J}(\theta=0) = J_0 \vec{u}_\theta = J_0 \cos\theta \vec{u}_R$$

$$\vec{J}(\theta=\frac{\pi}{2}) = -J_0 \vec{u}_R = -J_0 \sin\theta \vec{u}_R$$

$$\vec{J}(\theta=\frac{\pi}{4}) = -J_0 \sin\frac{\pi}{4} \vec{u}_R + J_0 \cos\frac{\pi}{4} \vec{u}_\theta$$

$$\Rightarrow \vec{J}(\theta) = J_0 (-\sin\theta \vec{u}_R + \cos\theta \vec{u}_\theta)$$

Q6 $\sigma^*_{\text{int}} = \vec{J} \cdot \vec{n}$ avec $\vec{n} = -\vec{u}_r \Rightarrow \sigma^*_{\text{int}} = J_0 \sin\theta$

Q7

$$\sigma_{ext}^* = \vec{J} \cdot \vec{n} \text{ avec } \vec{n} = \vec{u}_r \Rightarrow \boxed{\sigma_{ext}^* = -J_0 \sin \theta}$$

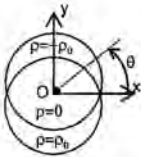
Q8

$$\rho^* = -\text{div}(\vec{J}) = -\frac{1}{R} \frac{\partial(RJ_R)}{\partial R} - \frac{1}{R} \frac{\partial(J_\theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial(J_z)}{\partial z} = \frac{2}{R} J_0 \sin \theta$$

Q9

En électrostatique on $\text{Div} \vec{D} = \rho$
 On a l'équivalence entre l'électrostatique et le magnétostatique suivante :
 $\vec{D} \Leftrightarrow \vec{B}$ et $\rho \Leftrightarrow \rho^*$ On peut donc écrire : $\text{Div} \vec{B} = \rho^*$

Q10



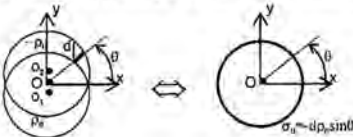
Q11 Si on se place sur un segment de droite dans la région chargée on peut remplacer la charge volumique par une charge linéique. On a pour :

$$\theta = 0 \Rightarrow \sigma_0 = 0$$

$$\theta = \frac{\pi}{2} \Rightarrow \sigma_0 = -\rho_0 d$$

$$\theta \Rightarrow \sigma_0 = -\rho_0 d \sin \theta$$

Les deux cylindres uniformément chargés volumiquement à $+\rho_0^*$ et sont équivalent à un cylindre creux dont la surface est chargée à $\sigma_0 = -\rho_0 d \sin \theta$



Q12

$$\sigma_0 = -\rho_0 d \sin \theta \text{ et } \sigma_{int}^* = J_0 \sin \theta$$

$$\sigma_{int}^* = \sigma_0 \text{ pour } J_0 = -\rho_0 d$$

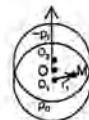
Q13

Théorème de Gauss:

$$\iiint_V \text{Div} \vec{B} dv = \iint_S \vec{B} d\vec{s} = \iiint_V \rho^* dv$$

V=cylindre de rayon r de lm de long= πr^2

S= surface latérale du cylindre= $2\pi r$



On considère un point M situé dans l'intersection des deux cylindres à une distance r_1 de O_1 , r_2 de O_2 et r de O

On applique le théorème de Gauss pour le cylindre 1. l'induction \vec{B}_1 est porté par l'axe O_1M et est donnée par :

$$\vec{B}_{1,0} = \frac{\rho_0 \vec{r}_1}{2}$$

De manière analogue on trouve pour le cylindre 2 :

$$\vec{B}_{2,0} = -\frac{\rho_0 \vec{r}_2}{2}$$

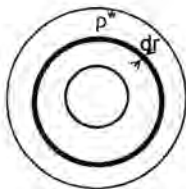
$$Q14 \quad \vec{B}_\sigma = \vec{B}_1 + \vec{B}_2 = \frac{\rho_0(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{2} = \frac{\rho_0(O_1\vec{O}_2)}{2} = -\frac{\rho_0 d}{2} \vec{u}_y$$

$$Q15 \quad \vec{B}_{\sigma_{int}}^* = -\frac{J_0}{2} \vec{u}_y$$

$$Q16 \quad \vec{B}_{\sigma_{ext}}^* = \frac{J_0}{2} \vec{u}_y$$

$$Q17 \quad \vec{B}_\sigma^* = \vec{B}_{\sigma_{int}}^* + \vec{B}_{\sigma_{ext}}^* = \vec{0}$$

Q18



$$d\sigma = \rho^* dr = \frac{J_0}{r} \sin\theta d\mathcal{R}$$

$$Q19 \quad d\vec{B} = -\frac{d\mathcal{R}}{\mathcal{R}} J_0 \vec{u}_y$$

$$Q20 \quad B_\rho^* = \int_{R_{int}}^{R_{ext}} dB dR = \int_{R_{int}}^{R_{ext}} J_0 \frac{dR}{R} = J_0 Ln \frac{R_{ext}}{R_{int}}$$

$$Q21 \quad \vec{B} = \vec{B}_{\sigma_{int}}^* + \vec{B}_{\sigma_{ext}}^* + \vec{B}_\rho^* = \vec{B}_\rho^* = -J_0 Ln \frac{R_{ext}}{R_{int}} \vec{u}_y$$

on a donc :

$$B(R_{int}, R_{ext}, J_0) = J_0 Ln \left(\frac{R_{ext}}{R_{int}} \right)$$

Q22 $B(30,80,1.5)=1.47T$

Q23 A l'intérieur de chacun des pavés la polarisation magnétique est constante en module et en direction :

$$\rho^* = 0$$

Q24 Calcul de σ^* sur les faces externes.

$$\sigma_{ext,i}^* = -\sigma_{int,i}^*$$

$$\sigma_{int,1}^* = 0, \quad \sigma_{int,2}^* = J_0 \frac{\sqrt{2}}{2} \text{ et } \sigma_{int,3}^* = J$$

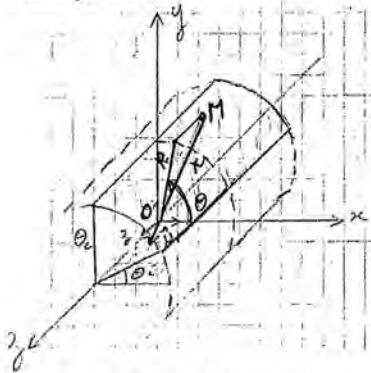
Q25 Calcul de σ^* sur les faces adjacentes aux blocs 1,2 et 2,3

$$\sigma_{1,2}^* = \vec{J}_1 \cdot \vec{n}_{1,2} + \vec{J}_2 \cdot \vec{n}_{2,1} = J_0 \cos\left(\frac{\pi}{8}\right) + J_0 \cos\left(\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{8}\right)$$

$$\sigma_{1,2}^* = J_0 \left(\cos\frac{\pi}{8} - \sin\frac{\pi}{8}\right)$$

Q26 $\sigma_{2,3}^* = J_0 \left(\cos\frac{\pi}{8} + \sin\frac{\pi}{8}\right)$

Q27 Calcul de l'induction créée par une face interne du cylindre
Calcul général



M : un point de la surface considérée

r : distance du centre O à M

\vec{u}_r : vecteur unitaire de la droite (MO)

R, θ, z : les coordonnées de M dans le repère cylindrique

θ_i, θ_e : les angles initial et final définissant la face, avec $\theta_e = \theta_i + \frac{\pi}{4}$

R_{int} : rayon de la face

σ_{int}^* : la charge surfacique

Dans ce cas simplifié on a $\theta_i = \frac{3\pi}{8}$, $\theta_e = \frac{5\pi}{8}$ et $\sigma_{\text{int}}^* = J_0 \frac{\sqrt{2}}{2} = \text{Constante}$

L'induction $d\vec{B}$ créée par la charge du point M au centre O s'écrit :

$$d\vec{B} = \frac{1}{4\pi} \sigma_{\text{int}}^* \frac{R_{\text{int}} d\theta dz}{r^2} \vec{u}_r$$

$$\text{avec } \vec{u}_r = \frac{1}{\sqrt{2}} (-\cos\theta \vec{u}_x - \sin\theta \vec{u}_y + /-\vec{u}_z)$$

$$B_{y_{\text{int},3}} = -\frac{1}{4\pi\sqrt{2}} \int_{\theta_i}^{\theta_e} \sigma_{\text{int}}^* \sin\theta d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{R_{\text{int}} dz}{R_{\text{int}}^2 + z^2}$$

$$\text{avec } \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{R_{\text{int}} dz}{R_{\text{int}}^2 + z^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d(\frac{z}{R_{\text{int}}})}{1 + (\frac{z}{R_{\text{int}}})^2} = [\text{artg}(\frac{z}{R_{\text{int}}})]_{-\infty}^{+\infty} = \pi$$

$$B_{y_{\text{int},3}} = -\frac{1}{4\sqrt{2}} \int_{\theta_i}^{\theta_e} \sigma_{\text{int}}^* \sin\theta d\theta \text{ indépendant de } R_{\text{int}}$$

$$\text{Q28 } \vec{B}_{\sigma_{\text{int},3}}^* = -\vec{B}_{\sigma_{\text{ext},3}}^*$$

$$\vec{B}_{\sigma}^* = \vec{B}_{\sigma_{\text{int}}}^* + \vec{B}_{\sigma_{\text{ext}}}^* = \vec{0}$$

$$\text{Q29 } \vec{B}_{\sigma_3}^* = \vec{B}_{\sigma_{\text{int},3}}^* + \vec{B}_{\sigma_{\text{ext},3}}^* = \vec{0}$$

Q30 Champ créé par les surfaces adjacentes. On fait le même raisonnement que précédent.

M : un point de la surface considérée

r : distance du centre O à M

\vec{u}_r : vecteur unitaire de la droite (MO)

R, θ, z : les coordonnées de M dans le repère cylindrique,

$$\text{Ici } \theta = \frac{\pi}{8} \text{ pour } \sigma_{1,2}^* \text{ et } \theta = \frac{5\pi}{8} \text{ pour } \sigma_{2,3}^*$$

θ_j : angle définissant la face

$R_{\text{int}}, R_{\text{ext}}$: rayon intérieur et rayon extérieur définissant la surface

$\sigma_{1,2}^*$ et $\sigma_{2,3}^*$: les charges surfaciques = constantes

On a :

$$d\vec{B}_{1,2} = \frac{1}{4\pi} \sigma_{1,2}^* \frac{dR dz}{r^2} \vec{u}_r$$

$$\text{avec } \vec{u}_r = \frac{1}{\sqrt{2}} (-\cos\frac{\pi}{8} \vec{u}_x - \sin\frac{\pi}{8} \vec{u}_y + /-\vec{u}_z)$$

$$\begin{aligned} \bar{B}y_{1,2} &= \frac{-1}{4\pi\sqrt{2}} \sigma_{1,2}^* \sin \frac{\pi}{8} \int_{R_{\text{int}}}^{R_{\text{ext}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dz dR}{R^2 + z^2} = \frac{-\sigma_{1,2}^* \sin \frac{\pi}{8} R_{\text{ext}}}{4\pi\sqrt{2}} \int_{R_{\text{int}}}^{+\infty} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d(\frac{z}{R})}{1 + (\frac{z}{R})^2} \right) \frac{dR}{R} = \\ &= \frac{-\sigma_{1,2}^* \cos \theta_f}{4\sqrt{2}} L_n \frac{R_{\text{ext}}}{R_{\text{int}}} \end{aligned}$$

$$By_{1,2} = \frac{\sigma_{1,2}^* \sin \frac{\pi}{8}}{4\sqrt{2}} L_n \frac{R_{\text{ext}}}{R_{\text{int}}} \text{ avec } \sigma_{1,2}^* = J_0 \left(\cos \frac{\pi}{8} - \sin \frac{\pi}{8} \right)$$

Q31

$$By_{2,3} = \frac{\sigma_{2,3}^* \sin \frac{5\pi}{8}}{4\sqrt{2}} L_n \frac{R_{\text{ext}}}{R_{\text{int}}} \text{ avec } \sigma_{1,2}^* = J_0 \left(\cos \frac{\pi}{8} + \sin \frac{\pi}{8} \right)$$

Q32

$$By_2 = By_{1,2} + By_{2,3} = \frac{J_0}{4\sqrt{2}} L_n \frac{R_{\text{ext}}}{R_{\text{int}}} \left(\sin \frac{\pi}{8} \left(\cos \frac{\pi}{8} - \sin \frac{\pi}{8} \right) + \sin \frac{5\pi}{8} \left(\cos \frac{\pi}{8} + \sin \frac{\pi}{8} \right) \right)$$

$$\sin \frac{5\pi}{8} = \cos \frac{\pi}{8}$$

$$By_2 = \frac{J_0}{4\sqrt{2}} L_n \frac{R_{\text{ext}}}{R_{\text{int}}} \left(2 \sin \frac{\pi}{8} \cos \frac{\pi}{8} - \sin^2 \frac{\pi}{8} + \cos^2 \frac{\pi}{8} \right) =$$

$$By_2 = \frac{J_0}{4\sqrt{2}} L_n \frac{R_{\text{ext}}}{R_{\text{int}}} \left(\sin \frac{\pi}{4} + \cos \frac{\pi}{4} \right)$$

$$By_2 = \frac{J_0}{4} L_n \frac{R_{\text{ext}}}{R_{\text{int}}}$$

Q33 Pour calculer B il faut sommer les contributions du bloc 2 et des 3 autres blocs symétriques. Ces contributions sont identiques

$$B = 4By_2 = J_0 L_n \frac{R_{\text{ext}}}{R_{\text{int}}}$$

Q34 $B = 1.47\Gamma$

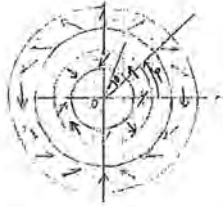
Q35 On trouve le même résultat que Q22

Q36

$$R_{2,\text{ext}} = R_{2,\text{int}} e^{J_0}$$

$$R_{2,\text{ext}} = 240 \text{ mm}$$

Q37



- Q38 Pour $\varphi = 0^\circ$ on a $B_0 = B_1 - B_2 = 0$
 $\varphi = 180^\circ$ On $B_0 = B_1 + B_2 = 2B_1 = 2.94T$

Q39 $\vec{B}_0 = \vec{B}_1 + \vec{B}_2$

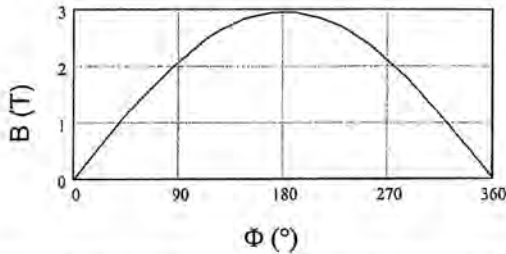
en se plaçant dans le repère $(O, \vec{u}_x, \vec{u}_y)$ on a :

$$\vec{B}_1 = B_1 \sin \varphi \vec{u}_x - B_1 \cos \varphi \vec{u}_y, \text{ et } \vec{B}_2 = B_2 \vec{u}_y, \text{ avec } B_2 = B_1$$

$$\vec{B}_0 = \vec{B}_1 + \vec{B}_2 = B_1 (\sin \varphi \vec{u}_x + (1 - \cos \varphi) \vec{u}_y)$$

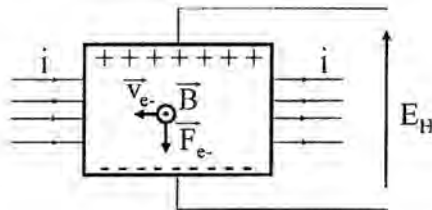
$$B_0 = \|\vec{B}_0\| = 2B_1 \sin \frac{\varphi}{2}$$

Q40



- Q41 L'effet Hall est un phénomène électromagnétique qui peut être décrit comme suit : lorsqu'un courant électrique parcourt un conducteur ou un semi conducteur et qu'un champ magnétique est appliqué perpendiculairement à ce courant, il en résulte une tension dans le matériau perpendiculairement au courant et au champ magnétique.

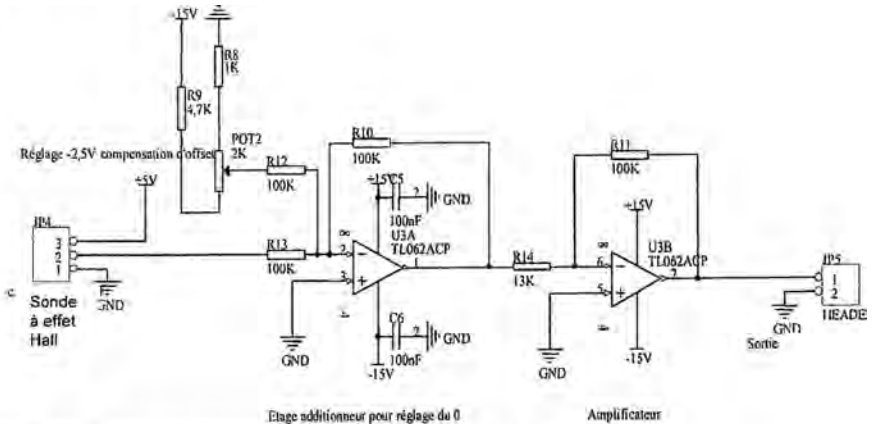
Pour plus de détails :



Principe de l'effet Hall

Le courant électrique qui parcourt le fil correspond à des charges électriques q en mouvement avec une vitesse \vec{v}_q . Lorsqu'une particule chargée se déplace dans un champ magnétique, elle est soumise à une force \vec{F}_q (force de Lorentz) de la forme $\vec{F}_q = q \cdot \vec{v}_q \times \vec{B}$. La particule est alors déviée latéralement. Il en résulte une accumulation de charge et par conséquent un champ électrique et une tension E_H appelée tension de Hall. E_H est proportionnel à l'intensité de courant et à l'induction magnétique : $E_H = kiB$.

Q42



L'étage additionneur permet le réglage du zéro de la sonde

L'amplificateur à un gain = 100/13

le gain du montage électronique = 100/13

Q43 La sensibilité du système = sensibilité de la sonde X gain du montage électronique

$$= \frac{13 \cdot 10^{-6}}{10^{-4}} \frac{100}{13} = 1V/T$$

Q44 Le cylindre intérieur voit un champ $\vec{H}_2 = H_2 \vec{u}_y = \frac{B_2}{\mu_0} \vec{u}_y$, avec $B_2 = 1.47T$

Q45 $\vec{H}_2 = H_2 \sin(\theta + \varphi) \vec{u}_R + H_2 \cos(\theta + \varphi) \vec{u}_\theta$

Q46 $d\vec{l} = \vec{J} \times \vec{H}_2 dv$ avec $\Rightarrow \vec{J}(\theta) = J_0(-\sin \theta \vec{u}_R + \cos \theta \vec{u}_\theta)$

$$d\vec{l} = -J_0 H_2 \sin(2\theta + \varphi) dv \vec{u}_z$$

Q44 $\Gamma_I(\varphi) = -J_0 H_2 \int_0^{2\pi} \int_{R_{int}}^{R_{ext}} \int_0^1 \sin(2\theta + \varphi) dR r d\theta dz =$

$$-J_0 H_2 \int_0^{2\pi} \sin(2\theta + \varphi) d\theta \int_{R_{int}}^{R_{ext}} R dR = -\frac{J_0 H_2}{2} (\sin(2\pi + \varphi) - \sin \varphi) \int_{R_{int}}^{R_{ext}} R dR = 0$$

$$\Gamma_I(\varphi) = 0$$

- Q45 Oui ce résultat est prévisible car \vec{H}_2 est constant en amplitude et en direction et les couples des volumes élémentaires qui ont des polarisations opposées se compensent deux à deux.
- Q46 Position qui permet d'annuler l'induction dans la cavité pour annuler les forces d'interaction entre le matériau magnétocalorique et le cylindre d'Halbach double.
 $\varphi = 0$
- Q47 Dans le matériau est supposé linéaire puisqu'il est défini par une perméabilité relative constante $\mu_r = 2$. On a donc :
 $J = \mu_0(\mu_r - 1)H = \mu_0 \chi H$
- Q48 $H = \frac{H_0}{\mu_r} = \frac{2.94}{3\pi 10^{-7}} = 1.17 \text{ MA/m}$
 $J = \mu_0(\mu_r - 1)H = 1.47 \text{ T}$
- Q49 Dans une position initiale φ_0 , le matériau acquiert une polarisation \vec{J}_m uniforme dans le matériau. Quand le cylindre interne tourne d'un angle φ le champ appliqué \vec{H}_m (également uniforme) tourne du même angle et interagit avec la polarisation pour l'aligner sur sa direction.
 Le couple par unité de longueur vaut : $\Gamma_m = (\vec{J}_m \times \vec{H}_m) S_m = J_m H_m \sin \varphi S_m \vec{u}_z$
 Le couple par unité de longueur vaut : $\Gamma_m = J_m H_m \sin \varphi \frac{\pi D_m^2}{4}$
- Q50 AN : $\Gamma_m = 844 \sin \varphi$ (en N)

Partie II : Entraînement de la source de champ

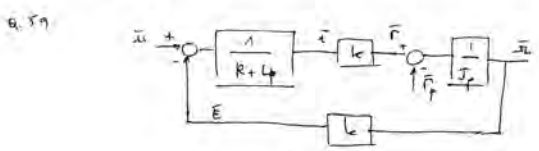
Q.54 $\Omega = \Omega_m / k_r$, $\Gamma = \Gamma_m k_r$, $P = P_m$

Q.55 $J = k^2 J_m$

Q.56 $k = k_r k_m$

Q.57
$$\begin{cases} u = R i + L \frac{di}{dt} + e \\ J \frac{d\Omega}{dt} = \Gamma \cdot \Gamma_f \\ e = k \Omega \\ \Gamma = k \omega \end{cases}$$

Q.58
$$\begin{aligned} \bar{u} &= (R + Lp) \bar{i} + \bar{e} \\ Jp \bar{\Omega} &= \bar{\Gamma} \cdot \bar{\Gamma}_f \\ \bar{e} &= k \bar{\Omega} \\ \bar{\Gamma} &= k \bar{\omega} \end{aligned}$$



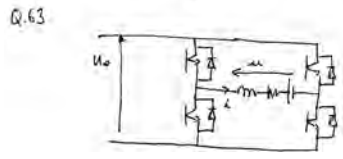
Q.60
$$H_a(p) = \frac{\bar{\Omega}(p)}{\bar{u}(p)} = \frac{1/k}{1 + \frac{J R}{k^2} p + \frac{J L}{k^2} p^2}$$

Q.61
$$H_a(p) = \frac{k a}{(1 + T_{fp})(1 + T_{ip})}$$
 $a = k a = 1/k$

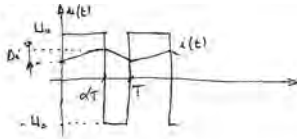
$$T_{1,2} = \frac{J R}{2 k^2} \left(1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{L}{J R^2}} \right)$$

 with $T_1 = \frac{T_{im}}{2} \left(1 - \sqrt{1 - 4 \frac{T_e}{T_{im}}} \right)$ et $T_2 = \frac{T_{im}}{2} \left(1 + \sqrt{1 - 4 \frac{T_e}{T_{im}}} \right)$

Q.62 AN $k = 8,6$, $T_0 = 5 \text{ ms}$; $T_{em} = 68 \text{ ms}$; $T_1 = 5,4 \text{ ms}$; $T_2 = 62 \text{ ms}$
 On trouve que $T_1 \neq T_0$ et $T_2 \neq T_{em}$



Q.64



Q.65 $U = U_a(2\alpha - 1) = E$

Q.66 $\Delta I = \frac{2\alpha(1-\alpha) \cdot U_a}{L f}$

Q.67 AN $\alpha = 0,74 ; \beta = 25,7\%$

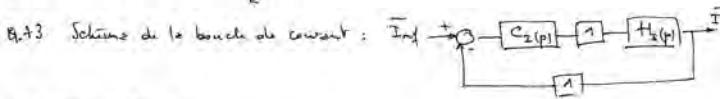
Q.68 En augmentant la fréquence de fonctionnement du hacheur ou l'inductance de la charge. Pour ce faire, on peut reporter une inductance en série avec le moteur.

Q.69 le bloc de saturation permet de limiter les dépassements du courant ou de le libérer lors du contrôle (wind up)

Q.70 $C_1(p) = k_1 + \frac{k_0}{p}$, $C_2(p) = \frac{1 + T_1 p}{T_2 p}$ avec $T_1 = \frac{k_1}{k_0}$ et $T_2 = \frac{1}{k_2}$

Q.71 $H_2(p) = \frac{\bar{I}}{U} = \frac{J p / k_0}{1 + \frac{J R}{k_0} p + \frac{J L}{k_0} p^2}$

Q.72 On trouve $H_I(p) = \frac{J p H_2(p)}{k}$



Q.74 $I_2(p) = C_2(p) H_2(p)$

Q.75 $T_2 = T_2 \Rightarrow T_2(p) = \frac{J}{k^2 T_2' (1 + T_2 p)}$

$F_2(p) = \frac{T_2(p)}{1 + T_2(p)} = \frac{k_0}{1 + T_2 p}$ avec $k_0 = \frac{J}{J + k^2 T_2'}$ et $T_2 = \frac{k^2 T_2' T_2}{k^2 T_2' + J}$

Q.76 $T_2' = \frac{T_2 J}{L^2 (T_2 - T_0)}$ AN $J=5, k=0,6, T_2=10^{-2}$
 $T_2' = 1,1 \text{ ms}$

Q.77 $k_0' = 9,05 ; k_0 = k_0' \cdot T_2 = 4,9$

Q.78 $k_0 T_2' = 0,08 \Leftrightarrow J=5 \Rightarrow k_0 = 4$
 $T_0 = 1 \text{ ms} ; T_p \ll 1 \Rightarrow 1 + T_p p \approx 1$



$$Q. 80 \quad \epsilon_2(p) = \frac{1 + \epsilon_2 p}{1 + \epsilon_2 p + \frac{\epsilon_2' J}{k} p^2}$$

$$Q. 81 \quad \epsilon_2(p) = \frac{1}{1 + \epsilon_2 p} \Rightarrow \begin{cases} \epsilon_2 + \epsilon_2' p = \epsilon_2 \\ \frac{\epsilon_2' J}{k} = \epsilon_2' \epsilon_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \epsilon_2' \ll \epsilon_2 \\ \epsilon_2' = \frac{\epsilon_2' J}{k \epsilon_2} \end{cases}$$

$$Q. 82 \quad \epsilon_2' = \frac{J}{k \epsilon_2} \rightarrow k_{\epsilon_2} = 1,94$$

$$\epsilon_2 = \frac{k_{\epsilon_2}}{\epsilon_2'} \rightarrow k_{\epsilon_2}' = 0,065$$

PARTIE III

$$Q. 83 \quad dG = dU + PdV + VdP - \mu_0 M dH - \mu_0 H dM - TdS - SdT$$

avec $dV = dP = 0$ et $dU = TdS + \mu_0 H dM \Rightarrow dG = -\mu_0 M dH - SdT$

$$Q. 84 \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T dH$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T = -\mu_0 M$$

$$\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T = -\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$$

$$Q. 85 \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T = \frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial H} = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial T}$$

$$dS = \frac{C_H}{T} dT + \frac{k}{T} dH = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH$$

$$dS = \frac{C_H}{T} dT + \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad k = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$$

Q. 86 Le terme d'entropie qui dépend de la variation de H correspond à la variation d'entropie magnétique dS_m pour une température donnée.

$$dS_m = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$$

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$$

$$Q. 87 \quad \text{Processus adiabatique } dS = 0 \Rightarrow \frac{C_H}{T} dT = -\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \Rightarrow \int_T^{T+\Delta T} \frac{dT}{T} = -\mu_0 \int_0^H \frac{1}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$$

$$\Rightarrow \log \frac{T+\Delta T}{T} = \log \left(1 - \frac{\Delta S}{T} \right) \approx \Delta S$$

$$\Delta T_{\text{adia}} = -\mu_0 \int_0^H \frac{1}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$$

Q.88 $B = \mu_0 H + J(H)$ avec $J(H) = \mu_r M(H)$

- partie linéaire, $H \leq H_c$, $B(H) = \mu_0 \mu_r H$, $J(H) = \mu_0 \chi H$, $M(H) = \chi H$ et $\mu_r = 1 + \chi$

- partie saturée, $H \geq H_c$, $J(H) = J_s$, $M(H) = \frac{J_s}{\mu_0}$ et $B(H) = \mu_0 H + J_s$

Q.89 $0 < H \leq H_c$, $J(H) = \mu_0 \chi H$

$H \geq H_c$, $J(H) = J_s$

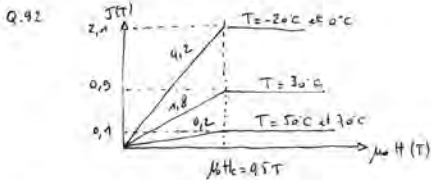
Q.90 $T_1 \leq T_1$, $J_s = J_1 = J_2$

$T_1 \leq T \leq T_2$, $J_s(T) = aT + b$ avec $a = -0.04$ et $b = 3.1$

$T_2 \leq T$, $J_s = 0.1 = J_{sc}$

Q.91 $J(H, T) = \frac{J_s(T)}{\mu_0 H_c} \mu_0 H$ pour $H \leq H_c$

$J(H, T) = J_s(T)$ pour $H \geq H_c$



Q.93 $J(H, T) = \frac{J_s(T)}{H_c} H$ pour $H \leq H_c$

$T_1 \leq T_1$ et $T_2 \geq T_2$, $J_s(T) = atc$, $\frac{\partial J}{\partial T} = \frac{\partial J_s}{\partial T} \frac{H}{H_c} = 0$

$T_1 \leq T \leq T_2$, $J_s(T) = aT + b$

$\frac{\partial J}{\partial T} = \frac{a}{H_c} \cdot H = \frac{a}{\mu_0 H_c} \mu_0 H \Rightarrow \frac{\partial J}{\partial T} = -0.08 \mu_0 H$

Q.94 $\Delta S_m = \int_0^H \mu_0 \frac{\partial J}{\partial T} dH = \int_0^H \frac{\partial J}{\partial T} dH = \frac{a}{H_c} \int_0^H H dH = \frac{a}{2H_c} H^2$

$T_1 \leq T \leq T_2$ $\Delta S_m = \frac{a}{2H_c} H^2$ $T_1 \leq T$ et $T \geq T_2$ $\Delta S_m = 0$

Q.95 $[\Delta S_m] = \frac{[J]}{[ic]}$; $[T] = \frac{[J]}{[m^2][A]} \Rightarrow [\Delta S_m] = \frac{J}{km^2}$

Q.96 $\mu_0 H = 1T = 2 \mu_0 H_c \Rightarrow -\Delta S_m = 32 \text{ kJ/km}^2$
 $\mu_0 H = 2T = 4 \mu_0 H_c \Rightarrow -\Delta S_m = 127 \text{ kJ/km}^2$ $\left. \vphantom{\mu_0 H} \right\} T_1 \leq T \leq T_2$

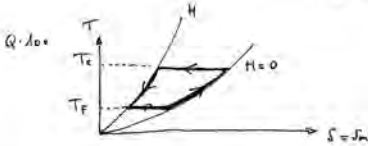
Q.97 $-\Delta S_m(1T) = 4J/kgk$
 $-\Delta S_m(2T) = 16J/kgk$

Q.98 $Q_F = \int_{T_0}^{T_0} \Delta S_m(T) dT = \Delta S_m \cdot \Delta T$

A.N : $\mu \cdot H = 1T, \Delta T = 50K \Rightarrow Q_F = -200J$
 $\mu \cdot H = 2T, \Delta T = 50K \Rightarrow Q_F = -800J$

Q.99 $\Delta T_{adi} (T, H) = \frac{-T}{C_H} \Delta S_m$; $\mu \cdot H = 1T \Rightarrow \Delta T_{adi} = \frac{4}{300} T$
 $\mu \cdot H = 2T \Rightarrow \Delta T_{adi} = \frac{16}{300} T$

si $T = 20^\circ C = 293K$, on a $\Delta T(293, 1T) = 3,9 (^\circ C = K)$
 $\Delta T(293K, 2T) = 15,6 (^\circ C = K)$



Q.101 $Q_c = T_c \Delta S_m(T_c, \Delta H = H)$

Q.102 $Q_F = T_F \Delta S_m(T_F, \Delta H = -H)$

Q.103 $COP = \frac{Q_{prelevé}}{W_{fourni}} = \frac{Q_F}{W} = \frac{Q_F}{Q_c - Q_F}$
 $COP = \frac{T_F \Delta S_m(T_F, -H)}{T_c \Delta S_m(T_c, H) - T_F \Delta S_m(T_F, -H)}$

Q.104 si $\Delta S_m(T, H) = \alpha T$
 $COP = \frac{T_F}{T_c - T_F}$, on retrouve l'efficacité de Carnot, limite physique des performances d'un système thermodynamique

Q.105 $m = N_m \cdot e_m \cdot l_m \cdot L_m \cdot \rho_m$; $m = 660g$

Q.106 $Q_m = m_m \cdot C_m \cdot \Delta T$; $Q_m = 3960J \neq 4kJ$

Q.107 $Q_F = m_m \cdot C_m \cdot (T_F - T_c + \Delta T_{adi})$

Q.108 A.N $Q_F = 324J$; $Q_F \neq \frac{Q_m}{5}$

Q.109 $P_F = \frac{Q_F}{\Delta t} = 205W$

Q.110 La puissance transmise est $P_F = m_f C_f \frac{\Delta T_f}{\Delta t} = \rho_f D_f C_f \Delta T_f$, D_f : débit du fluide

$\Rightarrow D_f = \frac{P_F}{\rho_f C_f \Delta T_f}$

A.N : $D_f = 10ml/s$

$$Q.111 \quad q_{\text{int}} = m_m C_m \frac{dT}{dt}$$

$$Q.112 \quad q_{\text{conv}} = hS(T - T_c)$$

$$Q.113 \quad \text{Bilan énergétique} \quad -q_{\text{int}} = q_{\text{conv}} \Rightarrow -m_m C_m \frac{dT}{dt} = hS(T - T_c)$$

$$Q.114 \quad \theta = \frac{T - T_c}{T_1 - T_c} ; d\theta = \frac{dT}{T_1 - T_c} \Rightarrow -m_m C_m \frac{d\theta}{dt} = hS\theta$$

$$\theta = \alpha e^{-\frac{hS}{m_m C_m} t} + \beta$$

$$t = t_1 \Rightarrow T = T_1 \Rightarrow \theta = 1 = \alpha e^{-\frac{hS}{m_m C_m} t_1} + \beta$$

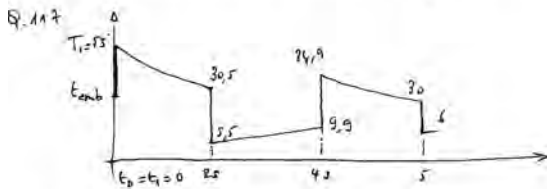
$$t = \infty \Rightarrow T = T_c \Rightarrow \theta = 0 \Rightarrow \beta = 0$$

$$\Rightarrow T(t) = A e^{-\frac{(t-t_1)}{\tau}} + B, \text{ avec } A = T_1 - T_c ; B = T_c \text{ et } \tau = \frac{m_m C_m}{hS}$$

$$Q.115 \quad T(t) = (T_c - T_f) e^{-\frac{(t-t_1)}{\tau}} + T_f$$

$$Q.116 \quad T_1 = T_0 + \Delta T_{\text{ad}} = 30 + 25 = 55^\circ\text{C}$$

$$T_1 = 55^\circ\text{C} ; T_c = 5,5^\circ\text{C} ; T_2 = 24,9^\circ\text{C}$$



Q.118 La courbe obtenue représente le régime transitoire. On voit qu'au bout de 5 s (1,5 cycle) les températures obtenues sont sensiblement T_c et T_f ; le régime transitoire est donc très court.

PARTIE IV Régulation de la température d'un évaporateur réfrigérant

$$Q.119 \quad k = \frac{\Delta M\%}{\Delta V\%} = \frac{M_{\text{mi}}(x) - M_0(x)}{100} = \frac{M_{\text{mi}} - M_0}{E}$$

$$Q.120 \quad M_0 = 40^\circ\text{C} = 80\% ; M_{\text{mi}} = 5^\circ\text{C} = 10\% \Rightarrow k = \frac{10 - 80}{100 \cdot 10} = -0,7$$

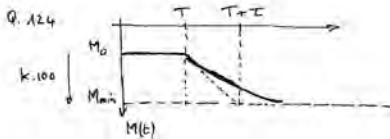
Q.121 Le régulateur doit être à l'avis d'action DIRECT : $\Sigma = M - W$



$$Q.122 \quad M(t) = k \frac{e^{-T/t}}{1 + T/t} \Rightarrow T \frac{dm(t)}{dt} + m(t) = k y_p (t - T)$$

$$Q.123 \quad \text{Par Laplace ou par résolution directe : } m(t) = kE \left(1 - e^{-\frac{(t-T)}{T}}\right) \cdot u(t)$$

NB : On rappelle que $k < 0$!



$$Q.125 \quad \text{On a l'équation } w = k k E = kE \left(1 - e^{-\frac{(t-T)}{T}}\right) \Rightarrow t_1 = T + T \ln \left(\frac{1}{1-k}\right)$$

$$Q.126 \quad \frac{dm(t)}{dt} = \frac{kE}{T} e^{-\frac{(t-T)}{T}} \Rightarrow \left(\frac{dm(t)}{dt}\right)_{t=t_1} = \frac{kE}{T} (1-k)$$

$$Q.127 \quad E' = kE(1-k)$$

La tangente (en coordonnées réduites t') est une droite passant par l'origine

$$y = a \cdot t' \quad \text{avec } a = \left(\frac{dm(t)}{dt}\right)_{t=t_1} \Rightarrow y = \frac{(1-k)kE}{T} \cdot t'$$

$$Q.128 \quad \text{On doit résoudre l'équation } \frac{(1-k)kE t'}{T} = E' = kE(1-k); \text{ il vient donc } t'_1 = T$$

On retrouve la propriété fondamentale (qui va être exploitée dans les calculs suivants) :

La tangente en un point quelconque d'une réponse indicielle d'un premier ordre linéaire coupe l'asymptote finale au bout d'une durée T .

Q.129 En assimilant l'exponentielle à sa tangente (qui coupe l'asymptote en T), on détermine deux triangles semblables, de même angle au sommet α_1 .

$$\text{Dans l'un, } \tan \alpha_1 = \frac{\Delta M_1}{T}, \text{ dans l'autre } \tan \alpha_1 = \frac{W - M_{\min}}{T}$$

$$\text{il vient donc } \frac{\Delta M_1}{T} = \frac{W - M_{\min}}{T}$$

$$Q.130 \quad \text{Avec le même raisonnement } \frac{\Delta M_2}{M_0 - W} = \frac{T}{T}$$

$$Q.131 \quad \text{Occ (oscillation crête à crête)} = \Delta M_1 + \Delta M_2 \Rightarrow \text{Occ} = \frac{T}{T} (M_0 - M_{\min})$$

$$Q.132 \quad \tan \alpha_1 = \frac{W - M_{\min}}{T} \text{ et } \tan \alpha_2 = \frac{M_0 - W}{T}; \text{ cf précédent...}$$

Q. 133 Or, entre t_2 et t_4 , on conserve l'hypothèse d'une variation linéaire, avec la même pente tan $\alpha_2 \Rightarrow \tan \alpha_2 = \frac{\Delta M_1}{T_1} \Rightarrow T_1 = T \cdot \frac{W - M_{\min}}{M_0 - W}$

Q. 134 Par un raisonnement similaire, entre t_4 et $t_6 \Rightarrow T_2 = T \cdot \frac{M_0 - W}{W - M_{\min}}$

Q. 135 $T_0 \equiv$ période des oscillations $= T + T_1 + T + T_2$

Q. 136 $\Delta M_1 = 1,5^\circ\text{C}$; $\Delta M_2 = 2^\circ\text{C} \Rightarrow \alpha_2 = 3,5^\circ\text{C}$, $T_0 = 81,7\text{s}$, d'où $T \neq \cos$
 $\alpha_2 = \Delta M_1 + \Delta M_2 = 3,5^\circ\text{C} = \frac{T}{T_0} (M_0 - M_{\min}) \Rightarrow \frac{T}{T_0} = 10 \Rightarrow T = 200\text{s}$

Q. 137 $T_{\text{I}} = 0,1$, donc on est à la frontière de la régulation P et P.I. Puisqu'on desire une précision statique parfaite, il faut adopter une action intégrale \Rightarrow P.I !

Q. 138 $X_p = 1,2 \text{ Dec} = 1,2 \times \frac{3,14}{50} \times 100 = 8,4^\circ$
 $T_x = \frac{3}{4} T_0 = 61,25\text{s}$

Q. 139 $T = 20,42\text{s}$; $\tau = 204,2\text{s}$

Q. 140 Les règles obtenues étant les mêmes, on valide la méthode d'identification.

NB : la "bête" différence sur T_0 est due à un facteur correctif sur Dec qui ne présente pas indistinctement de "point angulaire".

Q. 141 $G(z) = (1 - z^{-1}) \sum_f (Q_n)$

Q. 142 $G(z) = A + \frac{A \cdot T_0}{T_0} \cdot \frac{z^{-1}}{1 - z^{-1}}$

Q. 143 $G(z) = \frac{Y_R(z)}{E(z)} \Rightarrow Y_R(z) - z^{-1} Y_R(z) = A E(z) - A \left(1 - \frac{T_0}{T_0}\right) z^{-1} E(z)$
 soit $Y_{Rn} = Y_{Rn-1} + A E_n - A \left(1 - \frac{T_0}{T_0}\right) E_{n-1}$

Agrégation de sciences physiques

Concours interne

OPTION : PHYSIQUE ET CHIMIE

Composition sur la physique et le traitement automatisé
de l'information ♦ Session : 2009

Quelques applications plus ou moins futuristes des nanotubes de carbone

Partie A

Astronomie au lycée

1. (a) Dans l'ordre chronologique : Ptolémée, Copernic, Tycho Brahé, Képler et Galilée sont contemporains, Newton.
 - (b) – Ptolémée : 2^{ème} siècle
– Copernic (1473-1543) : Travaux début 16^{ème} siècle
– Ticho Brahé (1546-1601) : Travaux fin 16^{ème} siècle
– Kepler (1571-1630) : Travaux début 17^{ème} siècle
– Galilée (1564 - 1642) : Travaux les plus célèbres début du 17^{ème} siècle
– Newton (1642 - 1727) : Travaux fin 17^{ème} siècle
 - (c) Nicolas Copernic propose un modèle héliocentrique pour décrire le mouvement des planètes. Mais les résultats ne sont pas plus précis que les tables de Ptolémée, aucune table astronomique ne sera construite à partir de ce modèle.
– Galilée : Si Galilée n'a pas inventé la lunette, il en a construit plusieurs en s'appuyant sur des travaux hollandais. Ses observations l'ont conduit à des résultats inattendus : la Lune n'est pas une sphère lisse ; certaines planètes comme Jupiter ont des satellites ; la Voie Lactée est formée d'étoiles. Mais c'est surtout l'observation des phases de Vénus qui le conduise à affirmer la primauté du modèle héliocentrique.
– Newton : Newton marque le début de la mathématisation de la physique. Il pose les fondements de la mécanique classique avec en particulier la loi de l'interaction gravitationnelle qui permet d'expliquer les lois de Kepler.
 - (d) En août 2006, lors de sa 26^{ème} assemblée générale, L'Union Astronomique Internationale a donné la définition d'une planète. Selon cette définition, le système solaire ne compte plus que huit planètes : Mercure, Vénus, la Terre, Mars, Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune. Pluton se classe dans la catégorie des planètes naines.
2. Le *Transit de Vénus* correspond au passage de Vénus devant le soleil quand cette planète est observée depuis la Terre. Lors du *transit* du 8 juin 2004, une nouvelle campagne de mesure de l'unité astronomique a été lancée.

3. La Lune : satellite de la Terre.

- (a) – La méthode la plus précise utilisée actuellement est la télémétrie laser qui consiste à mesurer le temps mis par la lumière pour faire un aller retour entre la Terre et la Lune. Une impulsion laser est envoyée depuis la Terre et réfléchiée par un réflecteur posé sur la Lune.
- Cette technique peut être exploitée en classe de seconde dans la partie *Exploration de L'espace, - De l'atome aux galaxies - Propagation rectiligne de la lumière, vitesse de la lumière.*
 - La précision sur la mesure de la distance est directement liée à la précision de la mesure du temps : une erreur de 10^{-9} s = 1 ns conduit à une erreur de 30 cm. Si on souhaite utiliser ce type de méthode pour des distances de l'ordre du mètre, il est nécessaire d'avoir un appareil de mesure du temps très précis.
- (b) – L'utilisation d'un logiciel de simulation, permet d'observer l'effet de la vitesse initiale sur la portée d'un tir. Ce travail de simulation permet d'une part d'atteindre un des objectifs du programme : *Prévoir qualitativement comment est modifié le mouvement d'un projectile lorsqu'on modifie la vitesse initiale* et d'autre part de faire comprendre aux élèves que la Lune est en chute libre.

4. Astronomie en terminale S.

Un exemple de scénario :

- **Eléments supposés acquis par les élèves avant le début de la séance :** Tout le cours a été fait, les lois de Kepler ont été vues mais la 3ème loi n'est pas encore vérifiée pour une orbite circulaire.
- **Contenus, connaissances et savoir-faire exigibles développés :** Exploiter des informations concernant le mouvement des satellites et des planètes. Retrouver la troisième loi de Kepler pour un mouvement circulaire uniforme.
- **Plan de la séquence :**

Travail élève : Quelle exploitation peut-on faire des données fournies ?

Résultat attendu : Vérification de la troisième loi de Kepler

Travail prof/élève : Retrouver la troisième loi de Kepler pour un mouvement circulaire uniforme.

Comme la trajectoire est circulaire, on sait que l'accélération est centripète et vaut v^2/R , où v est la vitesse de la planète et R le rayon de son orbite. Le principe fondamental de la dynamique s'écrit donc :

$$\frac{mv^2}{R} = \frac{GMm}{R^2}$$

où m est la masse de la planète et M celle de l'astre autour duquel elle gravite.

La période de révolution T est donnée par $T = 2\pi R/v$ de sorte que :

$$\frac{R^3}{T^2} = \frac{GM}{4\pi^2}$$

On retrouve ainsi la troisième loi de Kepler qui prédit que pour toutes les planètes gravitant autour d'un même astre, le rapport R^3/T^2 est constant.

Travail élève : Comment retrouver la masse du Soleil puis de la Terre à partir des données fournies.

Du tableau de l'énoncé, on déduit :

Astre	$R(\text{m})$	$T(\text{s})$	$4\pi^2 R^3 / GT^2 (\text{kg})$
Mercure	$5,81 \cdot 10^{10}$	$7,60 \cdot 10^5$	$2,00 \cdot 10^{30}$
Vénus	$1,08 \cdot 10^{11}$	$1,94 \cdot 10^7$	$2,00 \cdot 10^{30}$
Terre	$1,50 \cdot 10^{11}$	$3,16 \cdot 10^7$	$2,01 \cdot 10^{30}$
Mars	$2,28 \cdot 10^{11}$	$5,93 \cdot 10^7$	$1,99 \cdot 10^{30}$
Jupiter	$7,80 \cdot 10^{11}$	$3,75 \cdot 10^8$	$2,00 \cdot 10^{30}$
Saturne	$1,43 \cdot 10^{12}$	$9,29 \cdot 10^8$	$2,01 \cdot 10^{30}$
Uranus	$2,88 \cdot 10^{12}$	$2,65 \cdot 10^9$	$2,01 \cdot 10^{30}$
Neptune	$4,52 \cdot 10^{12}$	$5,20 \cdot 10^9$	$2,01 \cdot 10^{30}$
Lune	$3,84 \cdot 10^8$	$2,36 \cdot 10^6$	$6,02 \cdot 10^{24}$

On constate que la troisième loi de Kepler est bien vérifiée pour les planètes gravitant autour du soleil et on déduit la masse du soleil $M_S = 2,00 \cdot 10^{30}$ kg. Des données concernant la Lune, on déduit également la masse de la terre $M_T = 6,02 \cdot 10^{24}$ kg.

Partie B

Réalisation d'un ascenseur spatial

1 Satellite géostationnaire

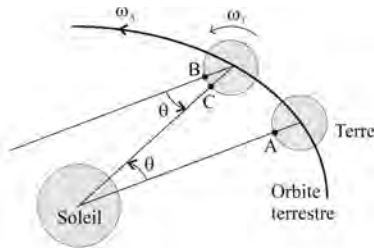
1. Un satellite géostationnaire est un satellite fixe par rapport à la terre. Son orbite est circulaire, dans le plan équatorial. On y trouve par exemple les satellites de télécommunication.
2. Dans le référentiel terrestre, le satellite (de masse m) est immobile et 2 forces s'exercent sur lui : son poids $-GM_T m / R_s^2 \vec{u}$ et la force d'inertie d'entraînement $m\omega_T^2 R_s \vec{u}$ (force centrifuge), où \vec{u} est le vecteur unitaire pointant de la Terre vers le satellite.

Dans le référentiel géocentrique, supposé Galiléen, le satellite est uniquement soumis à son poids et il est en mouvement circulaire uniforme d'accélération centripète $-\omega_T^2 R_s \vec{u}$.

Dans les 2 cas, l'application du principe fondamental de la dynamique conduit à :

$$R_s = \left(\frac{GM_T}{\omega_T^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

3. Comme la terre tourne autour du soleil en même temps qu'elle tourne sur elle-même, la durée du jour solaire est différente de la période de rotation propre de la terre (jour sidéral). Comme les deux rotations s'effectuent dans le même sens, le jour sidéral (T_T) est plus court que le jour solaire (T_J). On peut le comprendre à l'aide de la figure 3.



- Figure 1 -

On part d'une position de la terre où le soleil est à la verticale du lieu situé au point A. Au bout d'un jour sidéral, ce lieu se trouve au point B et le soleil n'est pas encore revenu à sa verticale. On constate sur la figure 3 que l'angle manquant est égal à l'angle parcouru sur l'orbite terrestre. Lors d'une rotation autour du soleil, il y a donc exactement un jour sidéral de plus que de jours solaires. On en déduit :

$$\frac{T_A}{T_T} = \frac{T_A}{T_J} + 1$$

soit

$$\frac{T_T}{T_J} = \frac{\frac{T_A}{T_J}}{\frac{T_A}{T_J} + 1} = \frac{365,25}{366,25} = 0,997$$

- Application numérique : $R_s = 42200$ km.
- On aurait pu appliquer la troisième loi de Kepler à la Lune et à un satellite géostationnaire (tous deux satellites de la terre, de périodes de révolution respectives T_{lune} et T_T , et avec des rayons d'orbite respectifs R_{lune} et R_s). On aurait alors obtenu directement :

$$R_s = R_{lune} \left(\frac{T_s}{T_{lune}} \right)^{\frac{2}{3}} = 2,56 \cdot 10^{-3} \times 1,50 \cdot 10^{11} \times \left(\frac{0,997}{27,3} \right)^{\frac{2}{3}} = 42200 \text{ km}$$

2 Câble de section constante

- Dans le référentiel terrestre, la force d'inertie d'entraînement qui s'exerce sur un élément du câble, de longueur dr et de masse dm , situé à la distance r du centre de la Terre s'écrit $dm \omega_T^2 r \vec{u}$.
- La condition d'équilibre de cet élément de câble projetée sur \vec{u} s'écrit :

$$T(r+dr) - T(r) - \underbrace{dm \frac{GM_T}{r^2}}_{\text{Poids de l'élément de câble}} + \underbrace{dm \omega_T^2 r}_{\text{force centrifuge}} = 0$$

Comme $dm = \rho S dr$, $\omega_T^2 = GM_T / R_s^3$ et $g_0 = GM_T / R_T^2$, on trouve :

$$T(r+dr) - T(r) - dP(r) = 0$$

où

$$dP(r) = \rho S g_0 R_T^2 \left(\frac{1}{r^2} - \frac{r}{R_s^3} \right) dr$$

$dP(r)$ est le poids apparent de l'élément de câble dans le référentiel terrestre, $dP(r) = 0$ pour $r = R_s$. Sur l'orbite géostationnaire, le poids apparent dans le référentiel terrestre d'un objet est nul. C'est pourquoi un satellite peut y rester immobile par rapport à la terre.

3. Comme l'extrémité du câble sur l'orbite géostationnaire est libre et que le poids apparent d'un élément de câble sur l'orbite géostationnaire est nul, on déduit :

$$T(R_s) = 0$$

D'après ce qui précède :

$$\frac{dT}{dr} = \rho S g_0 R_T^2 \left(\frac{1}{r^2} - \frac{r}{R_s^3} \right)$$

On en déduit :

$$T(r) = \rho S g_0 R_T^2 \left(-\frac{1}{r} - \frac{r^2}{2R_s^3} \right) + \text{Constante}$$

La condition aux limites $T(R_s) = 0$ permet d'obtenir la valeur de la constante et :

$$T(r) = \rho S g_0 R_T^2 \left(-\frac{1}{r} - \frac{r^2}{2R_s^3} + \frac{3}{2} \frac{1}{R_s} \right)$$

4. On écrit le bilan des forces exercées sur le câble dans le référentiel terrestre. Comme l'extrémité du câble sur l'orbite géostationnaire est libre, il n'est soumis qu'à 2 forces : la force $-\vec{T}(R_T)$ exercée par la fixation du câble sur la terre et son poids apparent. Le câble étant à l'équilibre dans le référentiel terrestre, on en déduit immédiatement que $\vec{T}(r = R_T)$ est le poids apparent du câble dans le référentiel terrestre.

L'expression de $T(r)$ obtenue ci-dessus donne :

$$T(R_T) = \rho S g_0 R_T^2 \left(-\frac{1}{R_T} - \frac{R_T^2}{2R_s^3} + \frac{3}{2} \frac{1}{R_s} \right)$$

S'il se trouvait entièrement dans le champ de pesanteur g_0 , le câble aurait un poids $P_0 = \rho S (R_s - R_T) g_0$. On en déduit :

$$T(R_T) = P_0 \frac{R_T^2}{R_s - R_T} \left(-\frac{1}{R_T} - \frac{R_T^2}{2R_s^3} + \frac{3}{2} \frac{1}{R_s} \right) = -P_0 \frac{x}{1-x} \left(1 + \frac{x^3}{2} - \frac{3x}{2} \right)$$

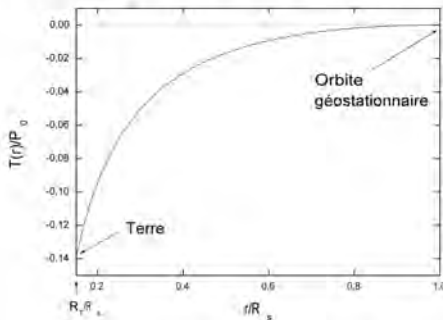
où $x = R_T/R_s$.

On a donc :

$$|T(R_T)| = P_0 \frac{x}{1-x} \left(1 + \frac{x^3}{2} - \frac{3x}{2} \right)$$

Application numérique : $x \approx 0,15$ et $|T(R_T)|/P_0 \approx 14\%$.

5. La figure 2 présente la tension du câble en fonction de x .



- Figure 2 - Tension d'un câble de longueur $R_s - R_T$

Le câble est en compression (tension négative). Il y a risque d'effondrement.

- 6. Le poids apparent d'un élément de longueur du câble situé à $r > R_s$ est dans le sens de \vec{u} (la force centrifuge est plus grande que le poids en valeur absolue).
- 7. Lorsque le poids apparent total du câble est positif, la tension du câble au niveau de la terre est positive (voir question 4). Elle passe par un maximum et s'annule à l'extrémité libre du câble. Le câble est donc partout en tension et le risque d'effondrement a disparu. La valeur limite R_0 correspond donc à l'annulation du poids apparent total du câble. Pour l'obtenir, on écrit donc :

$$\int_{R_T}^{R_0} dP(r) = \int_{R_T}^{R_0} \rho S g_0 R_T^2 \left(\frac{1}{r^2} - \frac{r}{R_s^3} \right) dr = 0$$

soit

$$\left[-\frac{1}{r} - \frac{r^2}{2R_s^3} \right]_{R_T}^{R_0} = 0$$

R_0 est donc solution de l'équation :

$$1 + \frac{R_0^3}{2R_s^3} - \frac{R_0}{R_T} - \frac{R_0 R_T^2}{2R_s^3} = 0$$

Dans le membre de gauche de l'équation précédente, le 2^{ème} et le 3^{ème} termes sont nettement plus grands que le 1^{er} et le 4^{ème} (en supposant que R_0 vaut quelques R_s , ce que l'on vérifiera *a posteriori*).

On a donc :

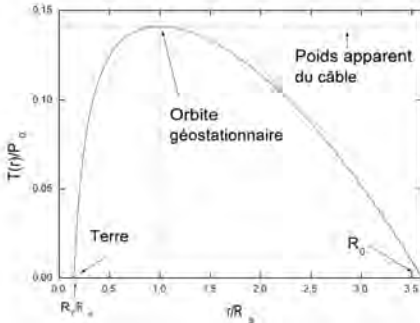
$$\frac{R_0^3}{2R_s^3} - \frac{R_0}{R_T} \approx 0$$

d'où :

$$R_0 \approx \sqrt{\frac{2R_s^3}{R_T}}$$

Application numérique : $R_0 \approx 153600\text{km} \approx 3,6 R_s$, ce qui valide l'hypothèse ci-dessus.

- 8. La figure 3 présente les variations de la tension d'un câble longueur $R_0 - R_T$ en fonction de r .



- Figure 3 - Tension d'un câble de longueur $R_0 - R_T$

Le maximum T_{max} de $T(r)$ est atteint lorsque $dP(r) = 0$, c'est à dire sur l'orbite géostationnaire. $|T_{max}|$ est alors égale au poids apparent dans le référentiel terrestre de la portion de câble $r < R_s$, $T(r)$ s'annule en $r = R_T$ et $r = R_0$.

3 Câble de section variable

1. Comme $S(r) = T(r)/\sigma(r)$ et $\sigma \leq \sigma_c$, on doit forcément choisir $S(r) \geq T(r)/\sigma_c$ si l'on veut éviter la rupture du câble. Pour minimiser la masse du câble, on a intérêt à choisir en tout point la surface minimale donnée par $S(r) = T(r)/\sigma_c$. La contrainte dans le câble est alors constante égale à σ_c .
2. En utilisant :

$$\frac{dT}{dr} = \rho S g_0 R_T^2 \left(\frac{1}{r^2} - \frac{r}{R_s^3} \right) \quad \text{et} \quad T(r) = \sigma_c S(r)$$

on trouve immédiatement :

$$\frac{dS}{S(r)} = \frac{R_T^2}{h} \left[\frac{1}{r^2} - \frac{r}{R_s^3} \right] dr \quad \text{où} \quad h = \frac{\sigma_c}{\rho g_0}$$

h a la dimension d'une longueur.

3. L'intégration de l'équation ci-dessus conduit à :

$$\text{Ln} \frac{S(r)}{S_s} = \frac{R_T^2}{h} \left[-\frac{1}{r} - \frac{r^2}{2R_s^3} \right]_{R_s}^r$$

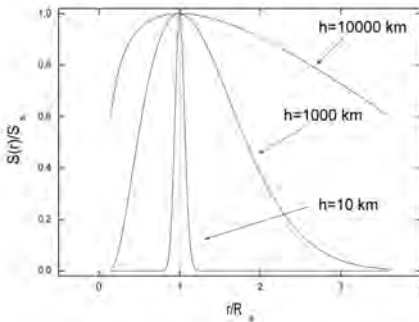
soit :

$$\text{Ln} \frac{S(r)}{S_s} = \frac{R_T^2}{h} \left[-\frac{1}{r} - \frac{r^2}{2R_s^3} + \frac{3}{2R_s} \right]$$

On en déduit :

$$S(r) = S_s e^{\frac{3R_T^2}{2hR_s}} e^{-\left(\frac{R_T}{h}\right)\left(\frac{R_T}{r} + \frac{R_T r^2}{2R_s^3}\right)}$$

La figure 4 présente les variations de la surface optimale $S(r)$ en fonction de r pour 3 valeurs de h . $S(r)$ est maximale sur l'orbite géostationnaire et le rapport d'aspect du câble S_s/R_T , que l'on étudie quantitativement à la question suivante, est d'autant plus grand que h est petit.



- Figure 4 - Surface optimale

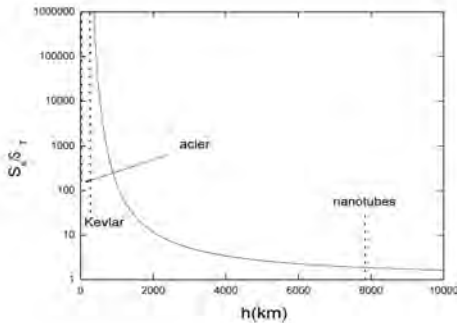
4. De la question précédente, on déduit pour $r = R_T$:

$$S_T = S_s e^{\frac{3R_T^2}{2hR_s}} e^{(-\frac{R_T}{h})(1+\frac{R_T^3}{2R_s^3})} = S_s e^{(-\frac{R_T}{h})(1+\frac{R_T^3}{2R_s^3}-\frac{3R_T}{2R_s})}$$

d'où

$$\frac{S_s}{S_T} = e^{\frac{R_T}{h}(1+\frac{R_T^3}{2R_s^3}-\frac{3R_T}{2R_s})} = e^{0,7775 \frac{R_T}{h}}$$

La figure 5 présente S_s/S_T en fonction de h . Le rapport d'aspect du câble reste raisonnable (de l'ordre de l'unité) lorsque h est comparable ou supérieur au rayon terrestre R_T . Il diverge exponentiellement pour les faibles valeurs de h . On a indiqué sur la figure les valeurs de h correspondant aux matériaux étudiés dans la partie suivante.



- Figure 5 - Rapport d'aspect du câble

Puisque $T(r) = \sigma_e S(r)$, $T(r)$ varie exactement comme $S(r)$. Les variations de $T(r)$ sont donc aussi données par la figure 4.

4 Choix du matériau

1. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de h pour les différents matériaux considérés.

Matériau	Acier	Kevlar	Nanotubes
h (km)	13	246	7840

2. A l'aide des résultats de la partie précédente, on obtient pour le rapport d'aspect S_s/S_T les valeurs reportées dans le tableau ci-dessous.

Matériau	Acier	Kevlar	Nanotubes
S_s/S_T	$\approx 10^{164}$	$5,2 \cdot 10^8$	1,88

Seuls les nanotubes de carbone permettent d'envisager la réalisation d'un tel câble.

3. L'allongement relatif σ_c/E du câble sous contrainte σ_c est donné dans le tableau ci-dessous pour les différents matériaux considérés.

Matériau	Acier	Kevlar	Nanotubes
$\delta l/l$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,12	0,1

L'allongement relatif est beaucoup plus important dans le cas du Kevlar et des nanotubes que dans le cas de l'acier.

4. En utilisant $T(R_T) = \sigma_c S_T$ et $S_s/S_T = e^{0,775 R_T/h}$, où calcule, pour $T(R_T) = 10^6$ N (i.e. à peu près 10 fois le poids d'une masse de 10 tonnes à la surface de la terre), les valeurs suivantes de S_T et S_s :

Matériau	Acier	Kevlar	Nanotubes
S_T (m ²)	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-4}$	10^{-5}
S_s (m ²)	$\approx 10^{161}$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^{-5}$

On constate que seuls les nanotubes de carbone permettent d'envisager la réalisation d'un câble de dimensions raisonnables et suffisamment résistant.

Partie C

Electricité : le dipôle RC

1. Un exemple de séance de travaux pratiques :

• **Objectifs en termes de savoir acquis**

- Continuité de la tension $U_C(t)$ aux bornes du condensateur.
- Un condensateur se comporte comme un interrupteur ouvert en régime permanent
- Le temps de réponse τ augmente avec proportionnellement avec R et avec C . Analyse dimensionnelle pour retrouver $\tau = RC$.

• **Compétences développées**

- **Compétences expérimentales :**
Analyser des résultats expérimentaux.
Proposer une expérience susceptible de répondre à un objectif précis.
- **Compétences manipulatoires :**
Réaliser un montage à partir d'un schéma.
- **Compétences scientifiques :**
Identifier les paramètres jouant un rôle dans un phénomène physique.
Utiliser l'analyse dimensionnelle.
Construire une courbe à partir d'un ensemble de mesures.

• **Exemple de plan de la séance**

- **Travail élève :**

Suivi d'un protocole expérimental donné par le professeur : observer $U_C(t)$ et $U_R(t)$; agir sur les différents paramètres du circuit. Tous les élèves n'ont pas obligatoirement les mêmes valeurs de R et C .

- **Mise en commun :**

Au bout d'un certain temps $U_C(t) = E$ et $U_R(t) = 0$.

A $t = 0$, $U_C(t)$ est continu, $U_R(t)$ ne l'est pas.

Les valeurs de R et C ont clairement un impact sur le temps caractéristique. C'est moins évident pour E . Il est donc nécessaire de définir une méthode commune de mesure du temps caractéristique.

- **Travail élève :**

Partage du travail : un groupe travaille sur un paramètre et doit caractériser l'influence de ce paramètre.

- **Travail de synthèse :**

Continuité de $uc(t)$.

C se comporte comme un interrupteur ouvert en régime permanent.

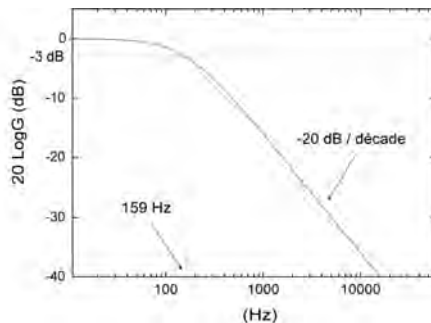
Le temps de réponse augmente proportionnellement à R et à C .

Analyse dimensionnelle pour retrouver $\tau = RC$.

2. (a) La période T du signal créneau doit être nettement supérieure à la constante de temps du circuit. En pratique, on doit avoir $T/2$ de l'ordre de $5RC$ pour observer convenablement le phénomène, ce qui correspond à une fréquence f de l'ordre de $1/(10RC)$.
- (b) Pour ces valeurs de fréquences de l'ordre de la centaine de Hertz, on peut considérer que l'entrée de l'oscilloscope est équivalente à une résistance (de l'ordre du $M\Omega$). La petite capacité (de l'ordre de 10 pF) en parallèle de cette résistance joue alors un rôle négligeable.
- (c) Si la résistance R est comparable à la résistance d'entrée de l'oscilloscope R_{osc} , 2 phénomènes se produisent :
- Le temps caractéristique du circuit n'est plus égal à RC mais à $(R//R_{osc})C$.
 - En régime permanent, la tension observée n'est plus égale à E mais à $E R_{osc}/(R + R_{osc})$.
- (d) $R_{max} \sim R_{osc} \sim M\Omega$
- (e) Le schéma équivalent d'un générateur basse-fréquence est constitué d'un générateur de tension idéal en série avec une résistance, appelée résistance de sortie et notée R_{GBF} .
- (f) Si la résistance R est comparable à R_{GBF} , 2 phénomènes se produisent :
- Le temps caractéristique du circuit n'est plus égal à RC mais à $(R + R_{GBF})C$.
 - La tension d'entrée est déformée, ce n'est plus un créneau.
- La résistance de sortie d'un générateur basse fréquence est généralement égale à $50\ \Omega$.
- (g) Pour $R = 10\text{ k}\Omega$ et $C = 10\text{ nF}$, on a $\tau = RC = 0,1\text{ ms}$. Les choix d'une durée d'acquisition de $0,7\text{ ms}$ et d'un temps entre 2 mesures de $1\ \mu\text{s}$ (soit une fréquence d'échantillonnage de 1 MHz) sont raisonnables. Le déclenchement de l'acquisition se fait sur le signal d'entrée et il est souhaitable de choisir le mode avec affichage du signal avant le déclenchement si c'est possible.
3. (a) Pour déterminer qualitativement la nature du filtre, il suffit d'étudier le comportement du circuit aux très basses fréquences ($f \rightarrow 0$) et aux très hautes fréquences ($f \rightarrow \infty$). Dans l'exemple considéré ici, la tension de sortie est prise aux bornes du condensateur d'un circuit RC . A très basse fréquence, le condensateur est un circuit ouvert et la tension de sortie est égale à la tension d'entrée. A haute fréquence, le condensateur est un court-circuit et la tension de sortie est nulle. On a donc un filtre passe-bas.
- (b) La fonction de transfert du filtre vaut :

$$H(\omega) = \frac{1}{1 + jRC\omega} \quad (1)$$

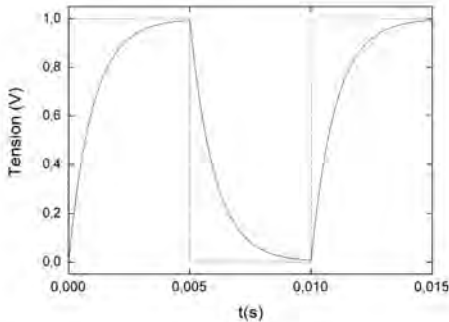
- (c) La figure 6 présente le diagramme de Bode du filtre RC étudié pour $R = 10\text{ k}\Omega$ et $C = 10\text{ nF}$.



- Figure 6 - Diagramme de Bode d'un filtre RC passe-bas

Il s'agit d'un filtre passe-bas du premier ordre de fréquence de coupure $f_c = 1/2\pi RC = 159$ Hz.

- (d) la figure 7 présente la réponse du même circuit à un échelon de tension de fréquence et variant entre 0 et 1 Volt.



- Figure 7 - Réponse d'un filtre RC passe-bas à un échelon de tension

On constate que les phénomènes lents sont conservés que puisque l'on conserve la composante continue du signal : au bout d'un certain temps la tension est constante et non nulle. Par contre les phénomènes rapides ont disparu : la montée brutale de l'échelon de tension a disparu dans la réponse aux bornes de la capacité. On a donc bien un filtre passe bas.

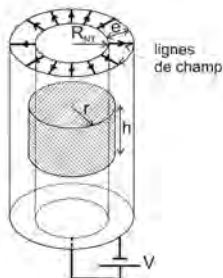
Partie D

Transistor à effet de champ à nanotube de carbone unique

1 Ordres de grandeur

1.1 Estimation de la capacité C

1. A l'intérieur du condensateur, le champ est radial comme représenté sur la figure 8.



- Figure 8 -

2. L'application du théorème de Gauss à la surface bâclurée de la figure 8 (cylindre de rayon r et de hauteur h) conduit à :

$$2\pi r h E(r) = \frac{q h}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

d'où

$$E(r) = \frac{q}{2\pi \epsilon_0 \epsilon_r r}$$

3. On en déduit :

$$V = \int_{R_{NT}}^{R_{NT}+e} \frac{q}{2\pi \epsilon_0 \epsilon_r r} dr = \frac{q}{2\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \ln \left(\frac{R_{NT} + e}{R_{NT}} \right)$$

4. La capacité par unité de longueur de l'ensemble nanotube-alumine-grille est donc donnée par :

$$C_l = \frac{q}{V} = \frac{2\pi \epsilon_0 \epsilon_r}{\ln \left(\frac{R_{NT} + e}{R_{NT}} \right)}$$

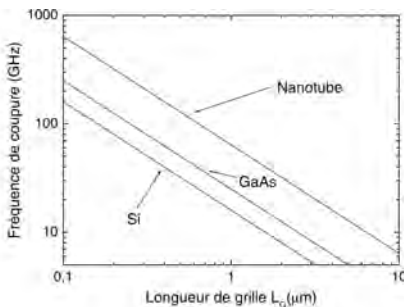
5. *Application numérique* : $C_l = 180 \text{ aF} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. Pour une longueur de grille $L_G = 100 \text{ nm}$, la capacité vaut 18 aF .

1.2 Fréquences caractéristiques

1. τC et C/g sont tous deux homogènes à un temps.

$\nu_1 = \frac{1}{2\pi\tau C}$ et $\nu_2 = \frac{g}{2\pi C}$ sont donc des fréquences. Ce sont les fréquences caractéristiques du NTFET.

2. Pour $L_G = 100 \text{ nm}$, on trouve : $\nu_1 = 3,2 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$ et $\nu_2 = 6,4 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$. Lorsque L_G augmente, la capacité C augmente et les fréquences ν_1 et ν_2 diminuent.
3. La figure 9 compare les fréquences maximales d'utilisation des transistors à effet de champ usuels (Si et GaAs) et celles des NTFET (fréquence ν_2).



- Figure 9 - Fréquence maximale d'utilisation des transistors à effet de champ usuels et des NTFETs

On constate que les transistors à nanotubes ont des fréquences maximales d'utilisation supérieures à celles des transistors usuels.

2 Amplificateur à nanotube unique

2.1 Gain en tension

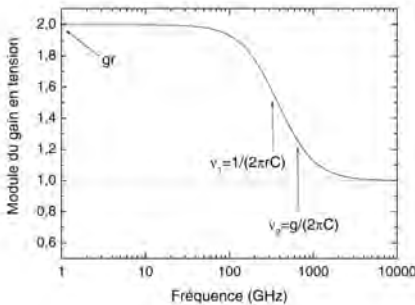
1. Lorsque $\tilde{i}_D = 0$, on a :

$$\tilde{v}_G - \tilde{v}_D = \frac{\tilde{i}_G}{jC\omega} \quad \text{et} \quad \tilde{v}_D = r[\tilde{i}_G - g\tilde{v}_G]$$

En éliminant \tilde{i}_G dans les équations ci-dessus, on déduit :

$$G_V = \left(\frac{\tilde{v}_D}{\tilde{v}_G} \right)_{\tilde{i}_D=0} = \frac{j r C \omega - g r}{j r C \omega + 1} = \frac{1 + j \frac{\nu_2}{\nu}}{1 - j \frac{\nu_1}{\nu}}$$

2. la figure 10 présente $|G_V|$ en fonction de ν pour un NTFET dont la longueur de grille est $L_G = 100 \text{ nm}$.



- Figure 10 - Module du gain en tension d'un NTFET ($L_G = 100 \text{ nm}$, $C_l = 50 \text{ aF} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, $r = 100 \text{ k}\Omega$, $g = 20 \mu\text{S}$)

Pour $\nu \ll \nu_1$ et ν_2 , $|G_V| = g r = \frac{\nu_2}{\nu_1}$ (la capacité est alors un circuit ouvert).

Pour $\nu \gg \nu_1$ et ν_2 , $|G_V| = 1$ (la capacité est alors un court-circuit).

- Le transistor présente un faible gain en tension (de l'ordre de 2 à basse fréquence).
- Si on branche une faible impédance Z_c entre drain et source, il faut remplacer r par $r//Z_c$ dans l'expression de G_V obtenue ci-dessus. Si $r \ll Z_c$, $r//Z_c \approx r$ et le module du gain à basse fréquence vaut $g Z_c \ll g r$. On a donc un effondrement du gain. Pour $Z_c = 50 \Omega$, on trouve $|G_V| = 10^{-3} \ll 1$. Il n'y a plus de gain en tension, au contraire.
- En connectant entre drain et source un grand nombre de tubes en parallèle entre drain et source, on diminue la résistance r proportionnellement au nombre de tubes alors que la capacité C et la transconductance g augmentent proportionnellement au nombre de tubes. Les performances intrinsèques du transistor sont donc inchangées (fréquences de coupure, gain en l'absence de charge). Par contre, on a résolu le problème soulevé à la question précédente qui était lié à la grande valeur de r . Pour obtenir $r = 50 \Omega$, il faut connecter 2000 nanotubes en parallèle, ce qu'on n'est pas loin de savoir faire à l'heure actuelle.

2.2 Gain en courant

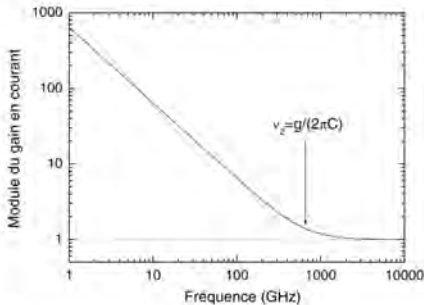
1. Lorsque $Z_c = 0$, on a :

$$\tilde{v}_D = 0 \quad , \quad \tilde{i}_G + \tilde{i}_D = g\tilde{v}_G \quad \text{et} \quad \tilde{i}_G = jC\omega\tilde{v}_G$$

En éliminant v_G dans les équations précédentes, on obtient :

$$G_I = \left(\frac{\tilde{i}_D}{\tilde{i}_G} \right)_{\tilde{v}_D=0} = \frac{g}{jC\omega} - 1 = -1 - j\frac{\nu_2}{\nu}$$

2. La figure 11 présente $|G_I|$ en fonction de ν pour un NTFET dont la longueur de grille est $L_G = 100 \text{ nm}$.



- Figure 11 - Module du gain en courant d'un NTFET ($L_G = 100 \text{ nm}$, $C_l = 50 \text{ aF} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, $r = 100 \text{ k}\Omega$, $g = 20 \mu\text{S}$)

La résistance r n'intervient pas dans l'expression de G_I car elle n'est traversée par aucun courant ($\tilde{v}_D = 0$). Pour $\nu \gg \nu_2$, la capacité est un court-circuit et $\tilde{v}_G = \tilde{v}_D = 0$, on a alors $\tilde{i}_G = -\tilde{i}_D$. À fréquence $\nu \ll \nu_2$, l'impédance de la capacité est très grande et $\tilde{i}_D = g\tilde{v}_G = g/jC\omega\tilde{i}_G = -j\frac{\nu_2}{\nu}\tilde{i}_G$.

3. Le NTFET présente un fort gain en courant à basse fréquence avec une fréquence de coupure égale à ν_2 . Les applications possibles sont les applications usuelles des amplificateurs de courant en particulier l'utilisation en commutation pour les dispositifs logiques.

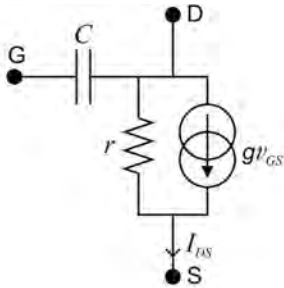
3 Application à la détection de charge

1. On a $I_{DS} = \frac{N_{tr}e}{\tau}$ donc $N_{tr} = \frac{I_{DS}\tau}{e}$.

2. Le schéma équivalent du NTFET présenté figure 12 montre que :

$$V_{GS} = \frac{q}{C} + V_{DS}$$

où q est la charge électrique de la grille.



- Figure 12 -

On suppose que les variations de q et donc de V_{GS} sont lentes par rapport aux fréquences ν_1 et ν_2 . On a alors $V_{GS} \approx \frac{q}{C}$. On en déduit :

$$\delta V_{GS} = \frac{\delta q}{C}$$

d'où :

$$\delta I_{DS} = g \delta V_{GS} = g \frac{\delta q}{C}$$

D'après la question précédente, on a donc :

$$\delta N_\tau = \delta I_{DS} \frac{\tau}{e} = \frac{g}{eC} \delta q \tau$$

On en déduit :

$$\frac{\delta N_\tau e}{\delta q} = \frac{g}{C} \tau = 2\pi \nu_2 \tau = \omega_2 \tau$$

Application numérique : pour $\nu_2 = 100$ GHz et pour une variation de la charge de la grille δq égale à la charge élémentaire e on trouve que la variation du nombre d'électrons qui traversent le nanotube en un temps $\tau = 10^{-9}$ s vaut $\delta N_\tau = 628$ électrons.

3. On a :

$$\frac{\delta N_\tau}{\Delta N_\tau} = \frac{\delta N_\tau}{\sqrt{N_\tau}} = \frac{\omega_2 \tau \frac{\delta q}{e}}{\sqrt{\frac{I_{DS} \tau}{e}}} = \omega_2 \delta q \sqrt{\frac{\tau}{e I_{DS}}}$$

Le rapport signal sur bruit de la mesure de δq vaut $\frac{\delta N_\tau}{\Delta N_\tau}$. Si on admet que l'on sait détecter une charge δq si le rapport signal sur bruit vaut 1, on trouve que la plus petite charge détectable est :

$$\delta q_{min} = \frac{1}{\omega_2} \sqrt{\frac{e I_{DS}}{\tau}} = e \frac{C}{g} \sqrt{\frac{I_{DS}}{e \tau}}$$

Application numérique : Pour $\nu_2 = 100$ GHz, $I_{DS} = 10 \mu\text{A}$ et $\tau = 1$ ns, on trouve $\delta q_{min}/e = 0,4$. On a donc réalisé un électromètre extrêmement sensible capable de détecter une fraction de la charge électronique en une nanoseconde.

Partie E

Ecoulement d'eau à travers un nanotube de carbone

1 Ecoulement de Poiseuille

1. L'équation de conservation de la masse s'écrit :

$$\operatorname{div} \rho \vec{v} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

Lorsque le fluide est incompressible ρ est constant de sorte que :

$$\operatorname{div} \vec{v} = 0$$

Un champ de vitesse de la forme $v(r) \vec{u}_z$ vérifie l'équation ci-dessus.

Le fluide peut être considéré comme incompressible si la vitesse caractéristique de l'écoulement reste très inférieure à la vitesse du son dans le milieu.

2. L'origine microscopique de la force de viscosité est la diffusion de la quantité de mouvement du fluide.
 3. La résultante des forces de viscosité qui s'exercent sur l'élément de fluide considéré s'écrit :

$$d^3 \vec{F} = \underbrace{-\eta \frac{dv}{dr}(r) r d\theta dz \vec{u}_z}_{\text{force exercée par le fluide situé entre } 0 \text{ et } r} + \underbrace{\eta \frac{dv}{dr}(r+dr) (r+dr) d\theta dz \vec{u}_z}_{\text{force exercée par le fluide situé au delà de } (r+dr)}$$

On en déduit :

$$d^3 \vec{F} = \eta d \left(r \frac{dv}{dr} \right) d\theta dz \vec{u}_z = \eta \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) d\theta dz dr \vec{u}_z$$

Le volume de l'élément de fluide considéré s'écrit $r d\theta dz dr$ de sorte que la densité volumique de force de viscosité s'écrit :

$$\frac{d^3 \vec{F}}{r d\theta dz dr} = \frac{\eta}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) \vec{u}_z$$

4. Dans l'équation de Navier Stokes, le terme $(\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v}$ est l'accélération correspondant à la variation de vitesse associée à l'exploration du champ de vitesse par la particule de fluide au cours de son mouvement. Le terme $-\overrightarrow{\text{grad}}P$ correspond aux forces de pression tandis que le terme $\frac{\eta}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) \vec{u}_z$ représente les forces de viscosité.
 5. Comme $\vec{v} = v(r) \vec{u}_z$, $(\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v} = v(r) \frac{\partial}{\partial z} (v(r) \vec{u}_z) = \vec{0}$.

On déduit alors de l'équation de Navier Stokes que $\overrightarrow{\text{grad}}P$ est colinéaire à \vec{u}_z et que P ne dépend donc que de z . Comme v ne dépend que de r , l'équation de Navier Stokes montre également que $\overrightarrow{\text{grad}}P$ est indépendant de z .

On a donc :

$$\frac{dP}{dz} = \frac{P(z=L) - P(z=0)}{L} = -\frac{\Delta P}{L}$$

La pression décroît linéairement dans le tube.

6. L'équation de Navier Stokes s'écrit :

$$\frac{\Delta P}{L} + \frac{\eta}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) = 0$$

En intégrant l'équation ci-dessus, on obtient :

$$r \frac{dv}{dr} = -\frac{\Delta P}{2\eta L} r + \text{constante}$$

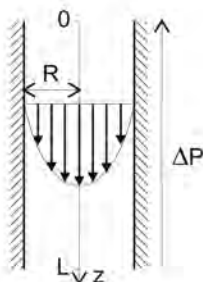
Comme $\frac{dv}{dr}$ doit rester fini pour $r = 0$ la constante d'intégration est nulle de sorte que :

$$r \frac{dv}{dr} = -\frac{\Delta P}{2\eta L} r$$

Une nouvelle intégration et la prise ne compte de la condition aux limites $v(R) = 0$ conduit à :

$$v(r) = -\frac{\Delta P}{4\eta L} (r^2 - R^2)$$

Le profil de vitesse est représenté schématiquement sur la figure 13.



- Figure 13 -Ecoulement de Poiseuille : profil de vitesse

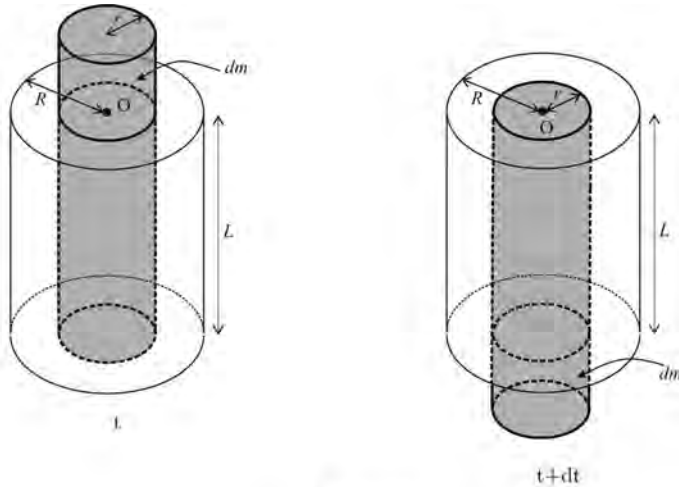
Le débit volumique de l'écoulement est donné par :

$$D = \int_0^R 2\pi r dr v(r) = -\frac{2\pi\Delta P}{4\eta L} \left[\frac{r^4}{4} - \frac{R^2 r^2}{2} \right]_0^R = \frac{\Delta P}{8\eta L} \pi R^4$$

La vitesse moyenne d'une particule du fluide est :

$$\bar{v} = \frac{D}{\pi R^2} = \frac{\Delta P}{8\eta L} R^2$$

7. D varie comme R^4 , c'est à dire comme la section du tube au carré. Ainsi, pour une même différence de pression, le débit induit dans 100 tubes de rayon $R/10$ est 100 fois plus faible que celui dans un tube de rayon R , alors que les deux dispositifs ont la même section. Ce résultat est très différent de celui obtenu pour le transport du courant électrique où, dans l'exemple précédent, on obtiendrait la même résistance. La différence entre les 2 problèmes vient de la condition aux limites de vitesse nulle sur les parois pour l'écoulement d'un fluide visqueux, qui n'existe pas pour le courant électrique. A cause de cette condition, les gradients de vitesse et, par suite, les forces de frottement visqueuses augmentent fortement quand la taille des tubes diminue.
8. La figure 14 présente le système fermé considéré aux instants t et $t + dt$.



- Figure 14 -

Comme le champ des vitesses ne dépend que de r (il ne dépend ni de z , ni de t), $\vec{v}(t) = \vec{v}(t+dt)$.

Les actions mécaniques extérieures qui agissent sur le système étudié sont :

- les forces de pression de résultante : $(P(z=0) - P(z=L)) \pi r^2 \vec{u}_z$
- les forces de viscosité exercées par le reste du fluide : $\eta \frac{dv}{dr} 2\pi r L \vec{u}_z$

Le théorème de la résultante cinétique appliqué au système étudié s'écrit :

$$\vec{p}(t+dt) - \vec{p}(t) = \left[(P(z=0) - P(z=L)) \pi r^2 \vec{u}_z + \eta \frac{dv}{dr} 2\pi r L \vec{u}_z \right] dt = \vec{0}$$

ce qui conduit immédiatement à :

$$\frac{dv}{dr} = - \frac{(P(z=0) - P(z=L))}{2\eta L} r = - \frac{\Delta P}{2\eta L} r$$

9. Le nombre de Reynolds est un nombre sans dimension qui caractérise l'importance relative du transport de quantité de mouvement par convection et par diffusion visqueuse. Dans un écoulement à faible nombre de Reynolds, les forces visqueuses et le transport diffusif associé sont dominants. Il s'agit d'écoulements très stables aux profils bien définis. Au contraire, dans les écoulements à grand nombre de Reynolds, le transport de quantité de mouvement par convection est dominant. Il conduit à des écoulements beaucoup moins stables, souvent turbulents. Dans la géométrie considérée ici, le terme convectif est nul, quelque soit le nombre de Reynolds tant que l'écoulement reste parallèle ou laminaire (avec une seule composante de la vitesse non nulle). Néanmoins, à fort nombre de Reynolds, ce type d'écoulement devient instable et il se développe des écoulements turbulents dont les champs de vitesse sont beaucoup plus complexes.

2 Analyse des résultats expérimentaux

1. On trouve $D = 1,3 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

2. Le nombre de molécules d'eau par unité de volume de l'eau liquide vaut :

$$n = \frac{\rho \times N}{\text{masse d'une mole}} = \frac{10^3 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{18 \cdot 10^{-3}} \approx \frac{1}{3} 10^{29} \text{ m}^{-3}$$

On en déduit la distance moyenne entre molécules d'eau dans l'eau liquide :

$$\bar{d} = \frac{1}{\sqrt[3]{n}} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

3. Le nombre de molécules qui traversent un nanotube par unité de temps est donc :

$$\frac{D}{d^3} = nD \approx 4,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

soit $4,3 \cdot 10^{-4}$ molécules par nanoseconde.

Cette valeur est environ mille fois inférieure à la valeur mesurée. On peut douter de la pertinence du modèle hydrodynamique dans une situation où le diamètre du tube vaut seulement quelques distances intermoléculaires.

Solution proposée par **Jean-Marc BERROIR**

Agrégation de sciences physiques

Concours interne

OPTION : PHYSIQUE ET CHIMIE

Composition avec exercices d'application ♦ Session : 2009

PREMIERE PARTIE : accumulation des polluants dans les milieux naturels

I. Cas du mercure

I.1. La masse volumique de l'eau de mer dépend essentiellement de la température, la pression et la salinité.

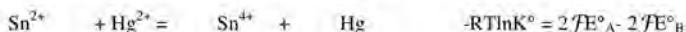
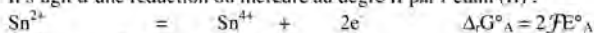
I.2. FBC = teneur (mg/kg) dans le poisson / teneur (mg/kg) dans l'eau
donc teneur dans le poisson = $10^3 \times (0,03 \cdot 10^{-3} / 1,03) = 0,29$ mg/kg

I.3.1. Dernière colonne des métaux de transition : $s^2 d^{10}$

Sixième période : $n=6$ donc $6s^2 5d^{10}$

I.3.2. La forte pression de vapeur saturante du mercure est ici mise en jeu.

I.3.3. Il s'agit d'une réduction du mercure au degré II par l'étain (II) :



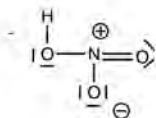
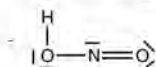
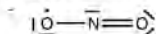
AN : $K^\circ = 2,15 \times 10^{23}$ c'est une réaction quantitative bien adaptée à un dosage

I.3.4.1. a. $\cdot \bar{\text{N}} = \ddot{\text{O}} \cdot$

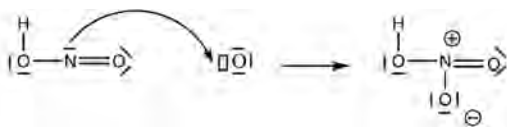
I.3.4.1. b. Questions à poser à l'étudiant :

- Déduire de cette formule de Lewis de NO une formule de Lewis de NO_2 .
- Proposer alors une formule de Lewis pour HNO_2 .
- En déduire un schéma de Lewis pour HNO_3 .

Réponses attendues :



I.3.4.1. c. On peut à cette occasion montrer qu'une liaison covalente ne se forme pas toujours par apport d'un électron par chaque partenaire (définition vue en secondaire et construction de NO, NO_2 et HNO_2) mais parfois par effet donneur-accepteur entre un atome possédant un doublet non liant et un atome possédant une orbitale vacante : cas du passage HNO_2 à HNO_3 , avec illustration possible par un déplacement d'électrons :



I.3.4.2.a. Il est difficile d'adopter la même démarche pour construire pas à pas le schéma de Lewis de la molécule d'acide sulfurique : on doit partir de SO_2 car SO n'a pas de réalité, et faire apparaître l'hypervalence du soufre pour fixer dans une même étape les deux groupes OH. C'est donc une démarche moins « initiatrice ».

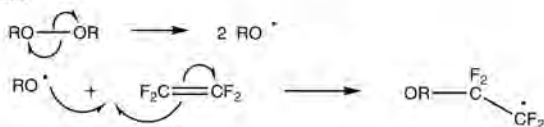
I.3.4.2.b. Il faut identifier le préfixe « thio- » pour montrer que le « thiosulfate » est un « sulfate soufré ». Faire écrire la structure de Lewis de l'ion sulfate pour la modifier en remplaçant un atome d'oxygène par un atome de soufre est une bonne démarche.

I.3.5.1. La polymérisation radicalaire d'une oléfine se fait par action d'un rayonnement UV adapté en présence d'une petite quantité d'initiateur de radicaux (peroxyde, AIBN...)

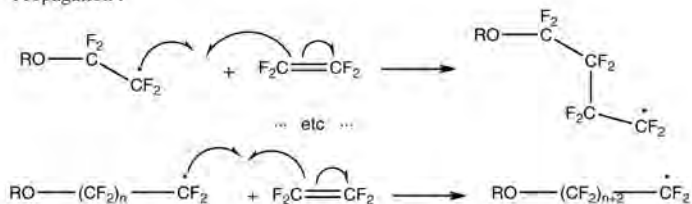
Le bilan peut s'écrire : $n \text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2 = -(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$

Le mécanisme se décompose en trois phases :

- Initiation :



- Propagation :



- Terminaison :

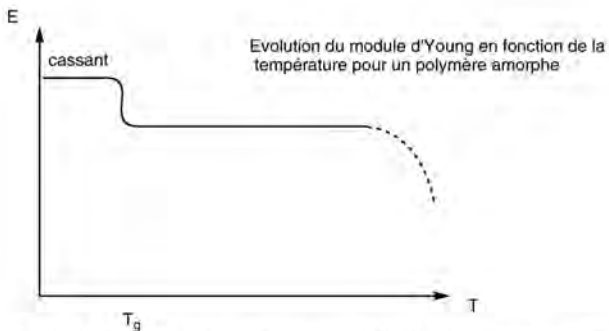
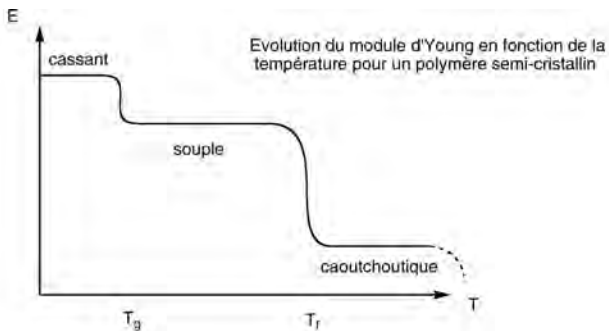


I.3.5.2.a. Une réaction de transfert peut être schématisée de la manière suivante (T est appelé agent de transfert) : $\text{PM}_n^{\bullet} + \text{T} = \text{PM}_n + \text{T}^{\bullet}$. Il s'agit de l'arrêt de la croissance de la chaîne par génération d'un nouveau centre actif permettant une autre croissance de chaîne.

I.3.5.2.b. Si des réactions de transferts se produisent, on obtient des chaînes plus courtes et (plus) ramifiées.

I.3.5.2.c. Si la chaîne est linéaire, c'est que l'on n'observe pas de réaction de transfert ; la liaison CF est trop forte pour être rompue.

I.3.5.2.d. Vraisemblablement, le PTFE est très cristallin puisque les chaînes sont parfaitement régulières. Qualitativement, on peut donner les courbes suivantes :



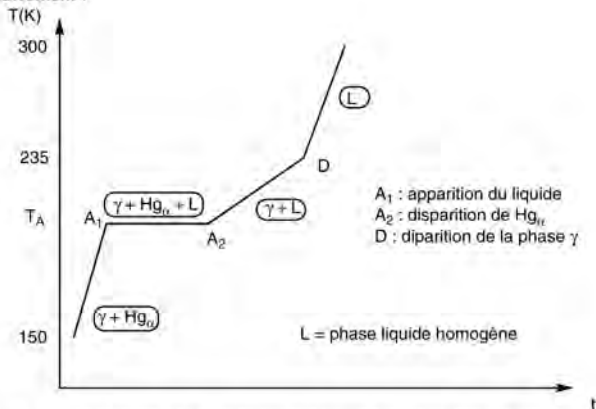
I.3.5.2.e. Lorsque T atteint et dépasse T_g , on observe une mobilité accrue des zones amorphes. Les chaînes sont en mouvement les unes par rapport aux autres car l'énergie thermique est suffisante pour rompre quelques liaisons de van der Waals.

Lorsqu'on dépasse T_f , on observe la fusion des zones cristallines : les chaînes sont alors en moindre interaction sur toute leur longueur et davantage de mouvements relatifs sont possibles par affaiblissement du taux de liaisons intermoléculaires.

1.4.1. Le point représentatif du mélange considéré, de coordonnées (15 ; 150) se trouve dans un domaine représentatif d'un état diphasé : mercure solide α et phase γ (solution solide à 20 % en masse de thallium). Par application du théorème des moments chimiques, on obtient :

$m(\text{Hg}_\alpha)/m_{\text{totale}} = (20-15)/20 = 0,25$ ce qui donne une masse de mercure $m(\text{Hg}_\alpha) = 2,5$ g et une masse de phase γ $m_\gamma = 7,5$ g

1.4.2. Courbe d'échauffement :



1.4.3. Les mélanges de composition égale à l'abscisse du point A sont des mélanges eutectiques ; leur particularité est de fondre à température et composition constantes.

II. Cas des substances organiques

II.1. Plus le coefficient de partage est élevé, plus le composé est soluble dans l'alcool à chaîne longue ; c'est donc un composé à tendance hydrophobe, donc soluble dans les graisses, donc donnant un FBC élevé.

II.2.1. pentachlorophénol :



II.2.2. ArO^- est fortement stabilisé par les effets inductifs attracteurs des atomes de chlore, c'est donc une base plus forte que PhO^- .

II.2.3. $M(PCP) = 6 \times 12 + 5 \times 35,5 + 16 + 1 = 266,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Nombre de moles initial en PCP : $n_0 = 2,0 \cdot 10^{-5} / M(PCP) = 7,5 \times 10^{-8} \text{ mol}$

On écrit la conservation de la matière en PCP et le coefficient de partage :

$$n_0 = [PCP]_{eau} \times V_{eau} + [PCP]_{ol} \times V_{ol} \quad \text{et} \quad [PCP]_{ol} / [PCP]_{eau} = P_{COW}$$

On en déduit : $[PCP]_{eau} = n_0 / (V_{eau} + P_{COW} \times V_{ol})$

$$AN : [PCP]_{eau} = 6,7 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[PCP]_{ol} = 3,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le volume d'eau est très largement supérieur au volume d'octanol pour compenser la valeur élevée du coefficient de partage et avoir suffisamment de PCP dans l'eau pour la détection.

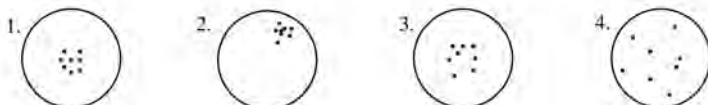
II.2.4.a. Décroissance du coefficient de partage autour de $pH = pK_a$ car la forme basique devient prédominante ; elle est plus soluble dans l'eau grâce à sa plus grande polarité et à son caractère ionique.

II.2.4.b. On peut penser à une nouvelle augmentation de la solubilité par un effet de complexation de la base conjuguée par les ions Na^+ dont la concentration augmente nettement dans cette zone de pH élevé.

II.2.5.a. On peut expliquer à cet élève les différentes phases :

- repos : pour une bonne décantation ;
- soude et anhydride acétique : réaliser la transformation du PCP en un ester analysable ;
- toluène : pour réaliser une extraction de l'ester, plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse ;

- CPV : méthode d'analyse dont on pourra montrer l'analogie avec la CCM déjà pratiquée, en indiquant que les résultats peuvent être quantitatifs alors que la CCM en lycée est toujours utilisée qualitativement.
- II.2.5.b.
 - Question 1 : quelles sont les réactions qui se produisent sous l'effet de la soude et de l'anhydride acétique ?
 - Question 2 : Quel est le rôle du toluène ?
 - Question 3 : Que faut-il connaître concernant ces opérations pour déterminer la concentration en PCP présente dans la phase aqueuse après centrifugation ?
 - Question 4 : Pourquoi ne pas analyser directement la phase aqueuse ?
- II.2.5.c.
 - Réponse 1 : formation du phénolate, bon nucléophile, pour une addition-élimination sur l'anhydride.
 - Réponse 2 : extraction de l'ester formé
 - Réponse 3 : il faut connaître le rendement de l'estérification et l'efficacité de l'extraction de l'ester par le toluène.
 - Réponse 4 : le PCP peut être présent sous plusieurs formes selon le pH et l'eau peut éventuellement être gênante (liaisons H notamment).
- II.2.6.a. Une méthode expérimentale est *précise (juste)* lorsque les mesures qu'elle permet de réaliser sont reproductibles et donnent toujours un résultat suffisamment proche de la moyenne obtenue. On évalue cette précision par l'écart-type calculé sur un ensemble de mesures.
- II.2.6.b. Une mesure est *exacte* si elle conduit à une valeur proche de la valeur attendue. On évalue cette exactitude en calculant l'écart relatif entre la valeur mesurée et la valeur attendue.
- II.2.6.c



DEUXIEME PARTIE : recyclage des piles usagées

I. Généralités

- I.1.a. Volta, au 19^{ème} siècle, a conçu la pile qui porte son nom : il s'agit d'un empilement de disques de zinc et cuivre et de disques de carton ou tissu mouillés.
- I.1.b. On peut donc concevoir la présence d'ions Zn^{2+} et de O_2 dissous ainsi que Zn et Cu. Il s'agit donc d'un fonctionnement par réduction de O_2 (le plus oxydant) sur le cuivre (qui joue un rôle d'électrode inerte) et oxydation de Zn (le plus réducteur). En terminale S, on se contente des systèmes basés sur les couples M^{n+}/M , donc l'analogie avec la pile Daniell peut être faite pour l'anode en Zn mais pas pour la cathode en cuivre.
- I.2.a. La pile Leclanché contient un électrolyte acide : chlorure d'ammonium NH_4Cl , et la cathode est constituée d'une lame de zinc alors que la pile alcaline contient un électrolyte basique et que le zinc y est sous forme de poudre dans l'enveloppe en acier.
- I.2.b. On minimise en milieu basique les risques d'autodécharge par oxydation de la carcasse en zinc par $H^+(aq)$ mais le zinc peut tout de même s'oxyder au contact de l'électrolyte aqueux et faire gonfler l'enveloppe de la pile par formation de solides à base de Zn(II), d'où le risque de fuite.

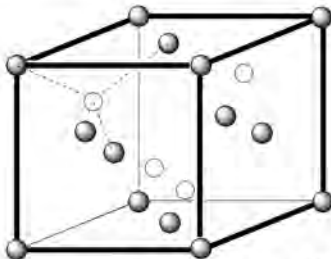
II. Quelques aspects d'un procédé de valorisation des piles usagées

- II.1.1.a. A B C D
 $Zn^{2+}(aq)$ $Zn(OH)_2(s)$ $Zn(OH)_4^{2-}(aq)$ $Zn(s)$
- II.1.1.b. Frontière (1) : couple $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$ de potentiel standard E° , tel que $-0,85 = E^\circ + 0,03 \log c/c^\circ$
AN : $c = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ donc $E^\circ = -0,76 \text{ V}$
Frontière (3) : $Zn(OH)_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e = Zn(s) + 4 H_2O(l)$
La pente est donc de $-0,06.4/2 = -0,12 \text{ V/unité pH}$
- II.1.2.a. En milieu très basique, l'ion tétrahydroxozincate (II) se forme et donc le zinc au degré (II) passe en solution. Il faut maintenir le pH à une valeur supérieure au pH d'apparition de l'hydroxyde de zinc (II) et inférieure au pH de disparition de ce solide.
- II.1.2.b. - en milieu acide, on dissout le précipité $Zn(OH)_2$ (passage du domaine B au domaine A) selon : $Zn(OH)_2(s) + 2H^+(aq) = Zn^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$
- le pouvoir oxydant de l'eau augmente par diminution du pH : $E = -0,06$. pH est une droite située hors du domaine D ; $Zn(s)$ et $H_2O(l)$ ont donc deux domaines disjoints sur le diagramme E-pH, ce qui montre qu'ils réagissent selon : $Zn(s) + 2 H^+(aq) = Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$ (passage de D vers A).
- II.2.1. La cémentation est l'action d'un réducteur provoquant la formation d'un dépôt solide (le ciment) contenant les espèces à éliminer à l'état métallique.
- II.2.2. On élimine Ni(II), Cu(II), Pb(II) et Cd(II) et conservant Zn(II) et Mn(II). On choisira donc Zn(s), qui est suffisamment réducteur et n'introduit pas de nouvelle espèce ; Mn(s) réduirait aussi Zn(II). On choisira le solide pulvérulent pour une plus grande vitesse de réaction (plus grande surface active).
- II.2.3. Le ciment est le dépôt résiduel ; il contient ici Ni, Cu, Pb et Cd solides.
- II.2.4. Toute mise en oeuvre d'une réaction de type $nM_1 + p M_2^{n+} \rightarrow pM_2 + n M_1^{n+}$ comme par exemple la décoloration d'une solution de cuivre (II) par addition de poudre de zinc ou la formation d'un arbre de Saturne en réduisant les ions plomb(II) par du zinc.

TROISIEME PARTIE : le carbure de silicium

I. Structure du carbure de silicium

- I.1. Les atomes de silicium occupent les positions d'un réseau CFC et les atomes de carbone occupent la moitié des positions des sites tétraédriques, ce qui donne :



- I.2. Chaque atome de cette structure est lié à quatre voisins de nature différente de la sienne : le carbone, dans un site tétraédrique est entouré de quatre atomes de silicium ; le silicium est entouré de huit sites tétraédriques, dont la moitié seulement sont occupés.
- I.3. La cohésion d'une telle structure est assurée par les liaisons covalentes qui lient les atomes.
- I.4. $a(\sqrt{3}/4) = r_{Si} + r_C$ puisqu'il y a contact sur un quart de diagonale de cube.
- I.5. La compacité C est le rapport du volume occupé par les atomes (V_{occ}) sur le volume de la maille (V_{maille}).
- $$V_{occ} = 4.(4/3).\pi.r_{Si}^3 + 4.(4/3).\pi.r_C^3$$
- $$V_{maille} = a^3 = [(4/\sqrt{3}).(r_{Si} + r_C)]^3$$
- Finalement, après calcul, $C = 0,38$; c'est une structure non compacte.

I.6. Masse volumique : $\rho = 4.M_{\text{SiC}}/N a^3$ AN : $\rho = 3,05 \text{ g.cm}^{-3}$

II. Préparation du carbure de silicium

- II.1. L'approximation d'Ellingham consiste à considérer que l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température.
- II.2. D'après la loi de Van't Hoff, puisque $\Delta_r H^\circ = 616 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$, K° est une fonction croissante de la température.
- II.3. $\Delta_r S^\circ = 349 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ donc $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T. \Delta_r S^\circ = 616.10^3 - 349.T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$
- II.4.a. La température d'inversion T_i est la valeur de T pour laquelle $\Delta_r G^\circ$ s'annule.
- II.4.b. T_i est la limite entre la zone de température où la réaction est thermodynamiquement favorisée ($\Delta_r G^\circ < 0$) et la zone où elle est thermodynamiquement défavorisée ($\Delta_r G^\circ > 0$).
- II.4.c. Ici, $T_i = 1765 \text{ K}$; puisque $\Delta_r G^\circ$ est une fonction décroissante de T, la réaction est thermodynamiquement favorisée à des températures supérieures à T_i , zone où se trouve la valeur de température choisie dans le procédé indiqué.
- II.5. Par la règle de Gibbs, on obtient $v = 4 + 2 - 4 - 1 = 1$.
En maintenant T constante, une diminution de pression conduit donc à une rupture de l'équilibre dans le sens de production de gaz, c'est-à-dire dans le sens direct. A terme, on a donc consommation totale du réactif limitant (SiO_2); la transformation est alors totale.
- II.6. La surface spécifique est le rapport de la surface active sur la masse de catalyseur. Les réactions en catalyse hétérogène se déroulant à la surface du catalyseur, celle-ci doit être la plus grande possible pour présenter un grand nombre de sites actifs et permettre une augmentation notable de la vitesse de réaction.

Utilisations

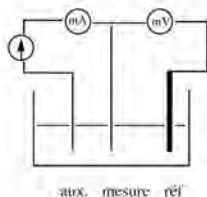
On peut penser à partir de ce schéma, à une activité mélangée de révision des notions connues et de recherche (encyclopédies, ouvrages de chimie industrielle, Internet) sur des réactions non connues. Il est important dans ce type d'activité de montrer que les connaissances acquises en première et terminale permettent de discuter de réactions utilisées dans l'industrie chimique et trouvant des applications dans la vie courante (monomères, carburants, dépollution, élaboration de composés organiques fonctionnalisés utilisés en chimie fine...)

- Rappeler les définitions des termes suivants :
 - o Hydrocarbure, hydrocarbure léger, alcane
 - o Isomérisation, oxydation
- Identifier après recherche les réactions suivantes (définition et/ou principe et bilan) :
 - o Hydrogénation et déshydrogénation
 - o Hydrodésulfuration et désulfuration ultime
- A partir des groupes fonctionnels oxydés connus (que l'on nommera), proposer des équations de réaction pour les réactions d'oxydation des hydrocarbures.
- Proposer un exemple d'isomérisation d'alcane (équation de réaction) et expliquer l'intérêt de ce type de transformation (penser à des utilisations courantes de produits directement issus de la chimie du pétrole).
- En s'appuyant sur le fonctionnement d'un pot catalytique automobile, expliquer le principe, les difficultés et la nécessité d'une telle catalyse.

QUATRIEME PARTIE : destruction de polluants organiques dissous dans l'eau par un procédé d'oxydation avancée (POA)

I. Production des radicaux HO• par le procédé électro-Fenton

I.1.1. Montage à trois électrodes :



Le voltmètre permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail (par rapport à la référence) et l'ampèremètre permet de mesurer l'intensité du courant qui circule dans l'électrode de travail.

I.1.2. La contre-électrode autorise la circulation d'un courant, ce qu'on ne peut pas faire par l'électrode de référence, qui verrait sa composition évoluer par production d'une demi-équation redox en son sein.

I.1.3. On peut citer l'électrode au calomel saturée, l'électrode argent/chlorure d'argent, l'électrode au sulfate mercurieux.

Ex : $\text{Ag}(s)/\text{AgCl}(s)/\text{K}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq}), \text{KCl}(s)$ $E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \cdot \log(\text{K}_{\text{S}(\text{AgCl})}/\sqrt{\text{K}_{\text{S}(\text{KCl})}})$: le potentiel est constant car la concentration en ions Cl^- est fixée par la saturation en KCl , à T donnée.

I.2.1. $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \cdot \log([\text{FeSO}_4^{2+}]\beta_1/\beta_2[\text{FeSO}_4]) = E^\circ(\text{FeSO}_4^+/\text{FeSO}_4) + 0,06 \cdot \log([\text{FeSO}_4^+]/[\text{FeSO}_4])$ donc $E^\circ(\text{FeSO}_4^+/\text{FeSO}_4) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \cdot \log(\beta_1/\beta_2)$

I.2.2. AN : $E^\circ = 0,68 \text{ V}$

I.2.3. La portion AB correspond à l'oxydation de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O}(l) = \text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4 e^-$

I.2.4. La portion CE correspond à la réduction de FeSO_4^+ : $\text{FeSO}_4^+(\text{aq}) + e^- = \text{FeSO}_4(\text{aq})$

I.2.5. Sur la portion EG, la réduction de FeSO_4^+ continue, avec celle du dioxygène dissous : on observe donc $\text{FeSO}_4^+(\text{aq}) + e^- = \text{FeSO}_4(\text{aq})$ et $\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- = \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$

I.3.1. Dans la portion FG, donc par exemple à 0,25 V, on observe donc les deux réactions données ci-dessous :

- génération du fer au degré +II selon : $\text{FeSO}_4^+(\text{aq}) + e^- = \text{FeSO}_4(\text{aq})$

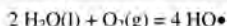
- production de peroxyde d'hydrogène selon : $\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2 e^- = \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$

I.3.2. La présence concomitante du peroxyde d'hydrogène et du fer (II) permet la réaction de Fenton ; en la combinant avec les deux réductions données ci-dessus, on obtient au final la réduction de O_2 en H_2O et $\text{HO}\bullet$: $\text{O}_2(g) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 3 e^- = \text{H}_2\text{O}(l) + \text{HO}\bullet$

I.3.3. Bilan global d'électrolyse :

Anode : $2 \text{H}_2\text{O}(l) = \text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4 e^-$

Cathode : $\text{O}_2(g) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 3 e^- = \text{H}_2\text{O}(l) + \text{HO}\bullet$



I.3.4. La génération du réactif $\text{HO}\bullet$ se fait simplement avec l'eau et le dioxygène, sous l'effet d'un apport d'énergie électrique. C'est un procédé non polluant.

II. Etude de la dégradation d'un colorant par le procédé électro-Fenton

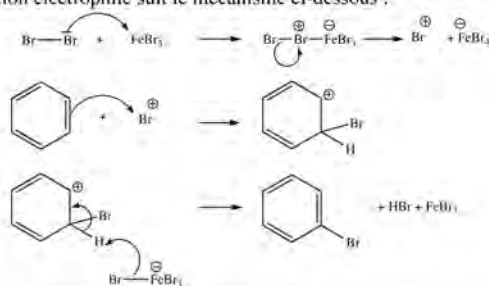
II.1.1. On travaille à λ_{max} parce que la sensibilité de la mesure à une faible modification de concentration est alors la plus grande (coefficient d'extinction molaire maximal) et pour minimiser les écarts de détermination d'absorbance, car à cet endroit, $dA/d\lambda = 0$.

- II.1.2. On mesure l'absorbance A de la solution : $A = \log(I_0/I) = \sum_i (\epsilon_i \cdot l \cdot c_i)$ avec I (respectivement I_0) intensité en sortie (respectivement en entrée) de cuve, l la longueur traversée par le faisceau, ϵ_i le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante i et c_i sa concentration dans la solution étudiée. Ici, seul le NET absorbe à cette longueur d'onde donc $A = \epsilon \cdot l \cdot [\text{NET}]$
- II.1.3.a. - Etablissement d'une droite étalon $A = f(c)$ par mesure de A pour des solutions contenant seulement l'espèce absorbante à différentes concentrations.
 - Mesure de A pour la solution S_0 et report sur la droite afin de déterminer c_0 .
- II.1.3.b. c_0 est choisie de telle sorte que l'absorbance de cette solution soit inférieure à 2.
- II.1.3.c. c_0 doit être idéalement placée sur la droite étalon, donc incluse dans le domaine des concentrations choisies pour les solutions ayant servi à tracer la droite étalon.
- II.1.3.d. - solutions de NET de concentrations c_1 à c_5 connues (25 mL de chacune par binôme)
 - solution de NET de concentration c_0 inconnue pour les élèves (25 mL par binôme)
 - spectrophotomètre et cuves
 - pipettes Pasteur
 - 6 béchers de 25 mL.
 - eau distillée
 - si on veut faire faire une dilution pour obtenir des solutions de la gamme étalon ou si la solution d'étude est à diluer pour correspondre à la gamme étalon, on demandera en plus une ou des fioles jaugées de 20 ou 25 mL avec bouchon, une ou des pipettes jaugées de contenance adaptée, un bécher de 25 mL.
- II.2.1. L'apport de radicaux hydroxyde se fait continûment et régulièrement si le courant est constant grâce à l'électrolyse.
- II.2.2. $v = k_{\text{app}}[\text{NET}]^\alpha = -d[\text{NET}]/dt$
 Si $\alpha = 1$, alors $\ln[\text{NET}] - \ln [\text{NET}]_0 = -k_{\text{app}}t$. Le tracé de $\ln[\text{NET}]$ en fonction de t confirme cette hypothèse et on détermine $k_{\text{app}} = 0,86 \text{ min}^{-1}$.

CINQUIEME PARTIE : synthèse de composés d'intérêt pharmacologique

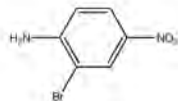
I. L'étape 1 : bromation d'un cycle aromatique

- I.1. Les critères permettant d'attribuer le caractère aromatique à un composé sont le critère de Hückel (délocalisation totale sur un cycle plan de $4n + 2$ électrons) ou le déplacement chimique des protons du cycle (δ entre 7 et 8,5 ppm pour des H à l'extérieur du cycle et/ou négatif pour des H à l'intérieur du cycle).
- I.2. L'action de dibrome en présence de FeBr_3 ou en présence de fer permet la bromation d'un cycle. Cette substitution électrophile suit le mécanisme ci-dessous :



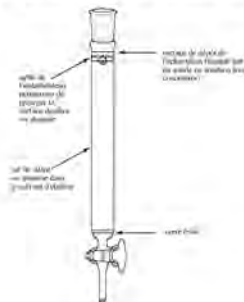
- I.3. Le composé **1** présente un groupement nitro (inductif et mésomère attracteur) qui oriente donc une substitution électrophile aromatique en méta (position 2 ou 6 ici) et un groupe amino (inductif attracteur mais mésomère donneur) qui oriente donc la SE_{Ar} en ortho (position 2 ou 6 ici) ou para (position 4, déjà occupée), d'après les règles empiriques de Holleman. En conséquence, on observera une substitution majoritairement en position 2 ou 6, pour obtenir le composé **2a** de

formule : L'orientation de la bromation sur la molécule de 5-bromoaniline serait moins sélective car les deux groupes en place ne favoriseraient pas la même position. Le rendement en composé **2b** serait donc bien moindre.



- 1.4. Il est nécessaire de sécher la phase organique car la solubilité de l'eau dans le THF n'est pas nulle ; les traitements du brut réactionnel laissent donc des traces d'eau. On utilise un solide hygroscopique de type $(\text{CaCl}_2, \text{MgSO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ anhydres})$ qui fixe l'eau et se dépose. Il suffit ensuite de filtrer pour récupérer une phase organique séchée.

- 1.5.a. Chromatographie sur colonne :
Après dépôt du mélange, on procède à l'élution, par gravité ou sous pression pour une chromatographie flash. On récupère en sortie différentes fractions selon la vitesse d'élution des constituants : plus la polarité est grande, plus la vitesse d'élution est faible (forte rétention sur le support solide).

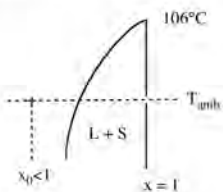


- 1.5.b. On peut proposer un TP consistant à préparer d'une part un mélange des deux produits disponibles et d'autre part des éluants différents (x % de cyclohexane et $100-x$ % d'acétate d'éthyle, avec x variant de 0 à 100 par pas de 10 ou 20) puis à réaliser des CCM avec dépôt de P_1, P_2 et du mélange par élution dans les différents solvants préparés.

Scénario : les préparations des mélanges sont réparties sur les différents groupes de TP, ainsi que les CCM correspondantes, et l'exploitation se fait en travail collectif (commentaire des plaques obtenues et conclusion quant au meilleur éluant).

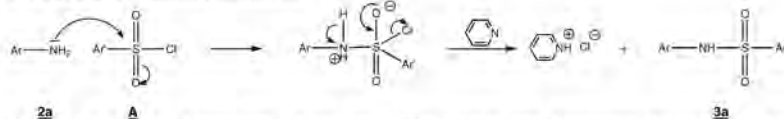
- 1.6. Il s'agit d'un effet d'abaissement cryoscopique : un mélange impur présente souvent une température de fusion plus faible, comme l'indique la portion de diagramme binaire liquide-solide ci-dessous :

x_0 est la fraction molaire en composé **2b** ;
c'est un mélange liquide à température ambiante.
Après purification $x = 1$, il s'agit alors du solide à température ambiante.



II. L'étape 2

- II.1. Il s'agit d'une addition-élimination :



- II.2. La pyridine permet de capturer l'acide formé afin d'éviter une diminution du pouvoir nucléophile de l'amine par protonation.

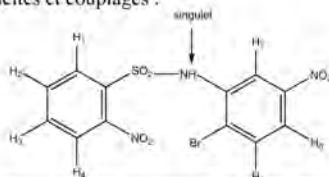
II.3. Une recristallisation est une méthode de purification d'un produit solide. Elle est fondée sur la différence de solubilité du produit et des impuretés dans le solvant choisi. Par exemple, on choisira un solvant dans lequel les impuretés sont solubles à chaud comme à froid, alors que le produit n'y est soluble qu'à chaud. Ainsi, on dissout l'ensemble produit + impuretés à chaud et en laissant refroidir l'ensemble, on obtient la cristallisation du produit purifié, les impuretés restant en solution.

II.4. $n_{30} = 0,91 \times 15 = 13,65$ mmol

$$M_{30} = 402 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{Donc } m_{30} = 5,49 \text{ g}$$

II.5. Préviation des multiplicités et couplages :



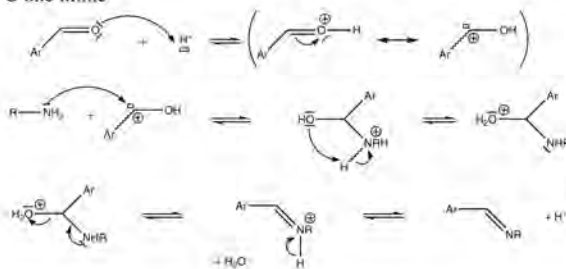
H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇
³ J(H ₂)	³ J(H ₁) = ³ J(H ₃)	³ J(H ₂) = ³ J(H ₄)	³ J(H ₃)	³ J(H ₆)	³ J(H ₅)	⁴ J(H ₆)
⁴ J(H ₃)			⁴ J(H ₂)			
	⁴ J(H ₄)	⁴ J(H ₁)				
dd	td	td	dd	d	dd	d

Affectation des signaux :

- H₇ : 8,64 ppm (doublet avec couplage en ⁴J)
 - H₅ : 7,70 ppm (doublet avec couplage en ³J)
 - H₆ : 7,91 ppm (on retrouve les couplages avec H₅ et H₇)
 - H₁ et H₃ : 7,98 et 8,08 ppm (les deux dd restants)
 - H₂ et H₄ : 7,75 et 7,82 ppm (les deux td restants)
- si l'on considère l'effet -M de NO₂ le plus fort, alors H₁ et H₃ sont les plus déblindés

III. 1. l'étape 6

III.1. Mécanisme d'action d'une amine primaire sur un dérivé carbonyle en milieu acide : formation d'une imine



III.2. - Effet thermodynamique : il s'agit de déplacer l'équilibre thermodynamique dans le sens direct par un excès de réactif ; en TS, on peut proposer un exercice de comparaison de quotients et constante.

- Effet cinétique : on accroît la vitesse de réaction par excès de réactif (concentration plus grande)

III.3. Il s'agit du test à la 2,4-DNPH, de présence d'un groupe carbonyle, effectué par exemple lors de l'expérience de la lampe sans flamme.

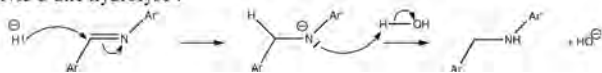
Bilan :



III.4. Tétrahydruroborate (III) de sodium : NaBH_4

III.5. En présence de l'imine, il subsiste l'excès d'aldéhyde, qui peut réagir avec l'hydrure. De plus, la formation de l'imine se fait en milieu acide, incompatible avec l'hydrure.

III.6. Mécanisme simplifié : action nucléophile de l'ion hydrure issu de l'anion trihydrurocyanoborate (III), suivie d'une hydrolyse :



Solution proposée par **Anne SZYMCZAK**

CAPES de sciences physiques

Concours interne

SECTION : PHYSIQUE ET CHIMIE
Épreuve de physique et chimie ♦ Session : 2009

PARTIE A : PHYSIQUE

I. Notions générales en spectrophotométrie

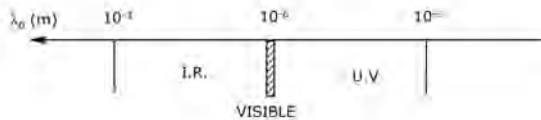
I.1. Interaction lumière-matière

I.1.1. Relations fondamentales :

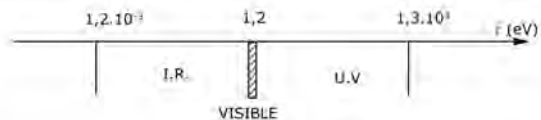
- a) $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$; ν (fréquence) en Hertz (Hz) et ω (pulsation) en rad.s^{-1} .
- b) La longueur d'onde est la distance parcourue par l'onde pendant une période temporelle T. On parle aussi de périodicité spatiale.
- c) $\lambda_0 = c T$; $\lambda_0 = \frac{c}{\nu}$.
- d) $\epsilon = h\nu$; Relation de Planck, prix Nobel en 1918.

I.1.2.

a)



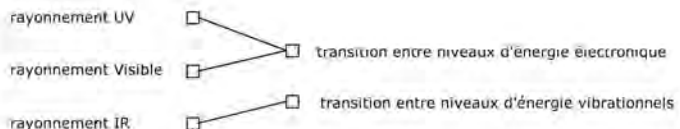
b)



I.1.3.

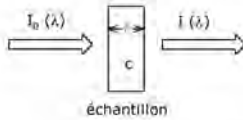
a) $E_2 - E_1 = h\nu$ donc $\lambda_0 = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{E_2 - E_1}$

b)



I.2. Principe de la mesure d'absorbance

I.2.1.



$$\text{Transmittance : } T = \frac{I}{I_0}, \text{ Absorbance : } A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

I.2.2. Beer Lambert : $A = \epsilon l c$. Valable pour des solutions suffisamment diluées.

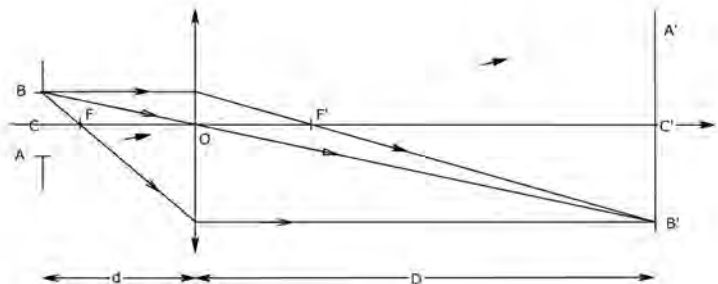
longueur de la cuve	l	$[l] = L$
Concentration de l'espèce absorbante	c	$[c] = n.L^{-3}$
Coefficient d'absorption	ϵ	$n^2.L^2$
Absorbance	A	Sans dimension

II. Etude de quelques éléments d'un spectrophotomètre UV-Visible

II.1. Etude du système optique dispersif

II.1.1. Observation de la dispersion

- Le professeur souhaite faire observer à ses élèves que le trajet suivi par la lumière dans un milieu d'indice $n(\lambda_0)$ dépend de la longueur d'onde.
Pour mettre ce phénomène en évidence, il faut choisir une source lumineuse polychromatique, à spectre continu (lumière blanche) : lampe quartz-iode.
- La lentille doit être convergente. La fente doit être placée avant le plan focal objet de la lentille.
-



- $\gamma = \frac{A'B'}{AB} = \frac{OC}{OC}$ d'après les lois de Descartes, d'où $\gamma = \frac{D}{-d}$

Le grandissement sera maximal pour la plus petite valeur de d possible. Il faut donc placer la fente, juste avant le plan focal objet de la lentille.

Alors $d = f'$, donc : $\gamma = \frac{D}{-f'}$.

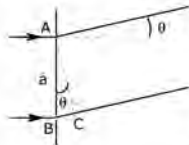
- e) Vergence = $\frac{1}{F} = -\frac{\gamma}{D}$. Pour avoir $\gamma = -10$ avec $D = 2 \text{ m}$: $\frac{1}{F} = \frac{10}{2} = 5 \delta$. Il faut donc choisir L_3 .
- f) Prisme ou réseau.

II.1.2 Diffraction d'un faisceau parallèle par un réseau

- a) $a = \frac{1}{n}$
- b) Les rayons doivent être **paraxiaux**, c'est-à-dire :
 - Proches de l'axe optique du système centré
 - Peu inclinés par rapport à l'axe.
 Dans ces conditions, le système optique sera **stigmatique et aplanétique**.
- c) c.f. annexe
- d) $\tan \theta = \frac{Y_M}{F}$, or, dans les conditions de Gauss : $\tan \theta = \theta$, donc : $Y_M = \theta F$.

II.1.3 Interférences des rayons diffractés

a)



$$\delta = BC \text{ et } a = AB. \text{ Or : } \sin \theta = \frac{BC}{AB} = \frac{\delta}{a} \quad \delta = a \sin \theta$$

M est l'image par la lentille d'un point P à l'infini hors de l'axe optique, émettant des rayons dans la direction θ . M et P sont conjugués ce qui signifie que pour tous les rayons issus de P, le chemin optique jusqu'à M est le même. La différence de marche, née de la diffraction par le réseau est conservée lors de la traversée de la lentille.

- b) La différence de marche entre deux rayons quelconques diffractés dans la direction θ est un multiple de la différence de marche entre 1 et 2.
- c) Il y a interférence constructive entre deux rayons si leur différence de marche est un multiple de la longueur d'onde. Si la différence de marche δ entre deux rayons parallèles issus de deux traits consécutifs du réseau vérifie : $\delta = k \lambda$, alors tous les rayons diffractés dans la direction θ interféreront en M de manière constructive. k est l'ordre d'interférence.

$$\delta = k \lambda \quad a \sin \theta = k \lambda \quad \sin \theta = k \frac{\lambda}{a}$$

- d) Les valeurs possibles pour k sont limitées par :

$$|\sin \theta| \leq 1, \text{ donc } \left| k \frac{\lambda}{a} \right| \leq 1, \text{ soit : } |k| \leq \frac{a}{\lambda}.$$

$$AN : |k| \leq \frac{1}{\lambda n} = \frac{1}{600 \cdot 10^{-9} \times 500 \cdot 10^3} = 3,3$$

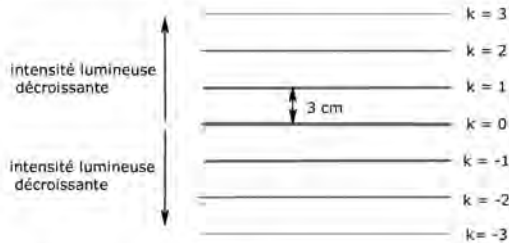
Les valeurs possibles de k sont donc : -3 ; -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2 ; 3.

- e) On observerait 6 franges horizontales (rouges puisque $\lambda = 600 \text{ nm}$) situées de part et d'autres d'une frange centrale.
La position des franges est donnée par $Y_M = \theta F$.

$$\text{Or } \theta = \sin \theta = k \frac{\lambda}{a}, \text{ donc : } Y_M = k \frac{\lambda}{a} F$$

k	± 3	± 2	± 1	0
y_m (cm)	± 9	± 6	± 3	0

L'interfrange (distance entre deux franges) est : $\frac{\lambda f'}{a} = \lambda f' n = 600 \cdot 10^{-9} \times 1 \times 500 \cdot 10^3 = 3 \text{ cm}$

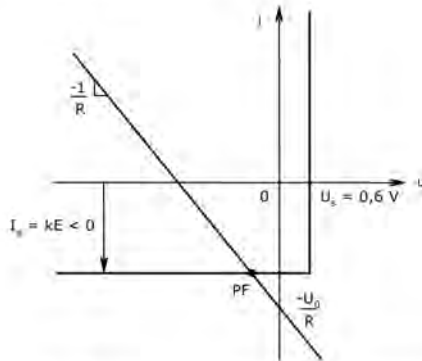


II.1.4. Eclairage en lumière polychromatique.

- a) On reprend l'expression $\theta = k \frac{\lambda}{a}$ avec $k = 1$.
- $\lambda_v = 400 \text{ nm}$ $\theta_v = 400 \cdot 10^{-9} \times 500 \cdot 10^3 = 0,20 \text{ rad}$
 $\lambda_r = 800 \text{ nm}$ $\theta_r = 800 \cdot 10^{-9} \times 500 \cdot 10^3 = 0,40 \text{ rad}$
- b) Le spectre visible, limité par λ_v et λ_r s'étalera, à l'ordre 1, entre les valeurs :
- $y_v = \theta_v f' = 0,2 \text{ m}$ $\Delta y = 0,2 \text{ m}$
 $y_r = \theta_r f' = 0,4 \text{ m}$

II.2. Détection du signal lumineux

- a) Pour le générateur $i = \frac{U_0}{R} - \frac{u}{R}$.



- b) Pour que la diode fonctionne bien en polarisation inverse, il faut que les coordonnées (u, i) du point de fonctionnement vérifient :

$$\left. \begin{array}{l} u < 0 \\ u = -U_0 - Ri \\ i = -kE \end{array} \right\} \begin{array}{l} -U_0 + RkE < 0 \\ R < \frac{U_0}{kE} \text{ d'où } R < R_{\text{lim}} \text{ avec } R_{\text{lim}} = \frac{U_0}{kE} \end{array}$$

- c) $\Delta N : R_{\text{lim}} = \frac{5}{50 \cdot 10^{-6} \times 0,2} = 500 \text{ k}\Omega$.

III. Modélisation simple de l'interaction-lumière matière en spectrophotométrie IR

III.1. Modèle harmonique de la vibration de valence

III.1.1. forces exercées sur A :

- = poids : $\vec{P}_A = m_A \vec{g}$
- = réaction de l'axe : \vec{R}_A
- = force de rappel élastique : $\vec{F}_A = -k(r-r_0)(-\vec{i})$

forces exercées sur B :

- = poids : $\vec{P}_B = m_B \vec{g}$
- = réaction de l'axe : \vec{R}_B
- = force de rappel élastique : $\vec{F}_B = -k(r-r_0)\vec{i}$

III.1.2. Dans le référentiel d'étude, supposé galiléen, on applique la relation fondamentale de la dynamique en la projetant sur l'axe horizontal :

$$m_A \ddot{x}_A = k(r-r_0) \Rightarrow \ddot{x}_A = \frac{k}{m_A}(r-r_0)$$

$$m_B \ddot{x}_B = -k(r-r_0) \Rightarrow \ddot{x}_B = -\frac{k}{m_B}(r-r_0)$$

donc :

$$\ddot{r} = \ddot{x}_B - \ddot{x}_A = -\frac{k}{m_A}(r-r_0) + \frac{k}{m_B}(r-r_0)$$

$$\ddot{r} = -k \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) r + k \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) r_0 \quad \text{d'où} \quad \ddot{r} + \Omega_0^2 r = \Omega_0^2 r_0 \quad \text{avec} \quad \Omega_0 = \sqrt{k \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)}$$

Ω_0 est la pulsation propre, de dimension T^{-1} .

III.1.3. Il s'agit d'une équation différentielle du second ordre avec second membre constant, dont les solutions sont de la forme :

$r = A \cos(\Omega_0 t) + B \sin(\Omega_0 t)$ où A et B sont des constantes à déterminer à partir des conditions initiales.

$$\text{à } t=0 : \begin{cases} r = r_m & \left\{ \begin{array}{l} r_m = A + r_0 \\ \dot{r}(t) = -\Omega_0 A \sin(\Omega_0 t) + \Omega_0 B \cos(\Omega_0 t) \Rightarrow \dot{r}(0) = \Omega_0 B = 0 \end{array} \right. \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{donc } A = r_m - r_0 \\ \text{donc } B = 0 \end{array}$$

d'où :

$$r(t) = (r_m - r_0) \cos(\Omega_0 t) + r_0$$

III.1.4. Les nombres d'onde correspondent aux valeurs de Ω_0 propres à chaque type de liaison.

$$\text{Avec } \sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{cT} = \frac{\Omega}{2\pi c} \quad \text{donc} \quad \Omega_0 = 2\pi c \sigma_{CO}$$

Or :

$$\Omega_0^2 = k \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \quad \text{avec ici } m_A = m_C ; m_B = m_O \quad \text{et } k = k_{CO}$$

$$\text{donc } k_{CO} = \frac{4\pi^2 c^2 (\sigma_{CO})^2}{\frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_O}} ; \quad \text{avec } m_C = \frac{M_C}{N_A} \quad \text{et } m_O = \frac{M_O}{N_A}$$

AN :

	σ_{CO}	k_{CO}	
C-O	1023 cm^{-1}	$\frac{4\pi^2 \times (3.10^8)^2 \times (1023.10^2)^2}{6,02.10^{23} \times \left(\frac{1}{12} + \frac{1}{16} \right) \times 10^3}$	423 N.m^{-1}
C=O	1703 cm^{-1}	$\frac{4\pi^2 \times (3.10^8)^2 \times (1703.10^2)^2}{6,02.10^{23} \times \left(\frac{1}{12} + \frac{1}{16} \right) \times 10^3}$	1,17 kN.m^{-1}

c) La purification par recristallisation repose sur la différence de solubilité entre le produit et les impuretés dans un solvant bien choisi ; les impuretés doivent y être solubles à chaud et à froid, le produit à purifier n'y est soluble qu'à chaud.
On dissout le produit brut dans le minimum d'eau à chaud puis on refroidit le mélange, le produit purifié recristallise et les impuretés restent en solution.

d) CCM ou point de fusion au banc Köfler.

e) L'acide benzoïque est un conservateur alimentaire.

f) Cr : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ d'après la règle de Klechovsky mais la configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^3$ est plus stable.

Le chrome est dans la 4^{ème} ligne et la 6^{ème} colonne de la classification périodique.

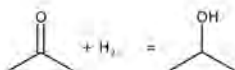


g) nombre d'oxydation du chrome dans CrO_3 : +VI
Les oxydes de chrome sont proscrits au lycée en raison de leur dangerosité (explosifs), de leur toxicité, et de leurs effets néfastes sur l'environnement.

h) D'après l'énoncé, on considère, pour simplifier, que le couple considéré est CrO_3 / CrO_2 :
 $C_6H_5CHO + CrO_3 = C_6H_5COOH + CrO_2$

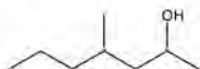
I.2. Réduction de la fonction carbonyle

a)



b) Il s'agit de la (5E) 4-méthylhept-5-èn-2-one.

c) Les liaisons C=C et C=O sont toutes deux réduites :



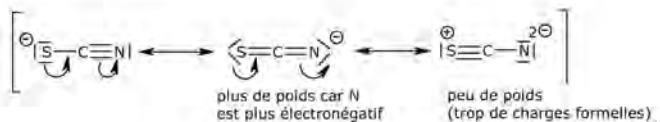
II. Application de la spectrophotométrie UV-Visible en chimie

II.1. Utilisation à des fins analytiques

II.1.1.

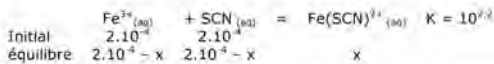
a) Ion thiocyanatofer(III)

b)



II.1.2.

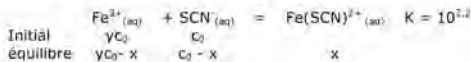
a)



A l'équilibre $K = 10^{2,2} = \frac{x}{(2 \cdot 10^{-4} - x)^2}$. Soit à résoudre l'équation du second degré correspondante.

La solution à retenir est celle qui est inférieure à $2 \cdot 10^{-4}$, c'est-à-dire : $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

b)



A l'équilibre $K = 10^{2,2} = \frac{x}{(\gamma c_0 - x)(c_0 - x)}$, avec $x = 0,99 c_0$, on trouve $\gamma = 3,1 \cdot 10^5$.

Il faut donc un très large excès de Fe^{3+} .

II.1.3. Gamme d'étalonnage

- Faire le blanc consiste à imposer une valeur de A nulle pour le solvant et les ions autre que celui étudié. Ainsi A ne dépend que du complexe étudié. La solution à placer dans la cuve pour réaliser le blanc est le contenu du tube n° 0 (acide nitrique et nitrate ferrique).
- L'ion $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ absorbe dans les longueurs d'onde de l'ordre de 490 nm, c'est-à-dire dans le bleu-vert donc il est de la couleur complémentaire de celle absorbée, donc de couleur rouge. On se place au maximum d'absorption de l'espèce considérée, soit ici 490 nm.
- En effectuant une régression linéaire : on obtient $A = 4010 \cdot c$ avec c en mol.L^{-1} avec un coefficient de corrélation égal à 0,999 donc très proche de 1 : Il s'agit bien d'une droite d'étalonnage. On vérifie donc la loi de Beer-Lambert.

II.1.4. Mesure de la concentration en ions thiocyanate dans la salive.

$$\text{a) } [\text{FeSCN}^{2+}] = \frac{A}{4010} = \frac{0,654}{4010} = \underline{1,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}} \text{ (concentration dans la cuve)}$$

La salive a été diluée d'un facteur $\frac{0,25}{10,25}$, de plus tous les ions SCN^{-} de la salive sont complexés.

$$\text{Donc } [\text{SCN}^{-}]_{\text{salive}} = \frac{0,25}{10,25} \times 1,63 \cdot 10^{-4} = \underline{6,68 \text{ mmol.L}^{-1}}.$$

b) Cette concentration est voisine de 6 mmol.L^{-1} , il s'agit donc de la salive d'un fumeur.

II.2. Suivi cinétique d'une réaction

II.2.1. Préparation de la solution tampon.

a) Le pH ne varie pas ou peu lors de la dilution modérée ou lors de l'ajout modéré d'un acide ou d'une base.

$$\text{b) } c_0 = c_a + c_b, \quad h = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_a = \frac{hc_b}{c_a} = h \left(\frac{c_0}{c_a} - 1 \right)$$

$$\text{d'où } c_a = c_0 \frac{h}{K_a + h} \text{ et } c_b = c_0 \frac{K_a}{K_a + h}$$

$$\text{AN : } c_a = 2,45 \cdot 10^{-2} c_0 \text{ et } c_b = 9,75 \cdot 10^{-3} c_0$$

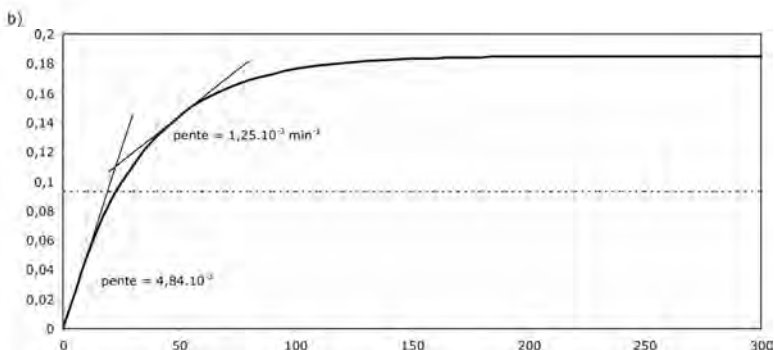
c) Pour obtenir un tampon de bonne qualité, il faut $c_a = c_b$, ce qui n'est pas le cas ici. Pour compenser et obtenir un pouvoir tampon néanmoins correct, la solution tampon devra être très concentrée.
(NB : Les contraintes de la catalyse enzymatique imposent l'utilisation d'un tampon tris (un tampon phosphate inhiberait l'enzyme))

d) $c_a = \frac{m_a}{M_a V} \Rightarrow \underline{m_a} = c_a M_a V = 2,45 \cdot 10^{-2} \times 5 \cdot 10^{-2} \times 157,6 = \underline{193 \text{ mg}}$.

$c_b = \frac{m_b}{M_b V} \Rightarrow \underline{m_b} = c_b M_b V = 9,75 \cdot 10^{-1} \times 5 \cdot 10^{-2} \times 121,1 = \underline{5,9 \text{ g}}$

II.2.2. Suivi cinétique de la réaction.

a) La vitesse de la réaction se définit mathématiquement comme étant : $v_r = -\frac{d[S]}{dt}$ ou $v_r = \frac{d[P]}{dt}$



$$v_r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dA}{dt}$$

en $t = 0$: $v_r = \frac{4,84 \cdot 10^{-3}}{1,85 \cdot 10^4} = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

En $t = 50 \text{ min}$: $v_r = \frac{1,25 \cdot 10^{-3}}{1,85 \cdot 10^4} = 6,76 \cdot 10^{-8} \text{ molL}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

La vitesse diminue au cours du temps car la concentration en réactif décroît. Les rencontres entre réactifs sont moins fréquentes. La concentration en réactif est un facteur cinétique.

c) Le temps de demi-réaction correspond au temps pour lequel l'avancement est égal à la moitié de l'avancement final. Graphiquement, on peut l'évaluer en déterminant l'instant où l'absorbance est égale à la moitié de l'absorbance finale : soit $t_{1/2} = 22 \text{ minutes}$.

d) Ordre 1 donc k a la dimension de T^{-1}

e) $v = k[S] = -\frac{d[S]}{dt}$; on a donc l'équation différentielle homogène du premier ordre à résoudre :

$$\frac{d[S]}{dt} + k[S] = 0.$$

En utilisant les conditions initiales (à $t = 0$, $[S] = [S]_0$), on obtient : $[S] = [S]_0 e^{-kt}$.

f) à $t_{1/2}$, $[S] = [S]_0/2$, d'où $t_{1/2} = \ln 2/k$.

AN : $k = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

II.2.3. Etude du modèle de Michaelis et Menten de la catalyse enzymatique

- a) Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une réaction ; il participe à la réaction mais il n'apparaît pas dans l'équation-bilan. Il est régénéré.
- b) $v_1 = k_1[S][E]$
 $v_{-1} = k_{-1}[ES]$
 $v_2 = k_2[ES]$

c) La réaction a un bilan qui s'écrit $S = P$; la vitesse de la réaction correspond donc à la vitesse de formation de P ; d'après le mécanisme simplifié, on peut écrire : $v = k_2 [ES]$.

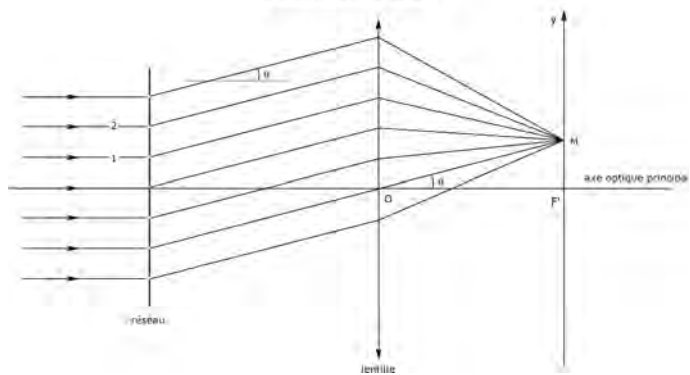
d) $[E]_0 = [ES] + [E]$
 donc $[ES] = [E]_0 - [E] = [E]_0 \cdot \frac{(k_{-1} + k_2) [ES]}{k_1 [S]}$ soit $[ES] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \frac{1}{[S]}}$

e) $v = k_2 [ES] = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \frac{1}{[S]}}$

On retrouve la forme demandée $v = \frac{v_{max}}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$ avec $v_{max} = k_2 [E]_0$ et $K_M = \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1}$.

g) Si $\frac{K_M}{[S]}$ est très grand devant 1, alors on retrouve l'expression de v avec $k = v_{max}/K_M$.

DOCUMENT REPONSE



CAPES de sciences physiques

Concours externe

SECTION PHYSIQUE ET CHIMIE

Composition de chimie avec applications ♦ Session : 2009

QUELQUES PRIX NOBEL DE CHIMIE

PARTIE I : PRIX NOBEL ET HYDROGENATION CATALYTIQUE DES ALCENES

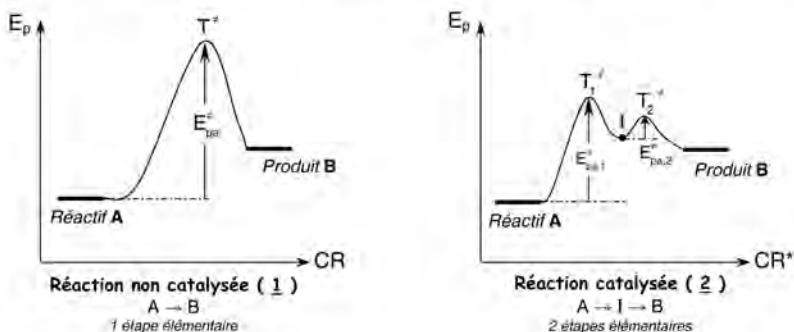
A. GENERALITES SUR LES HYDROGENATIONS

1. Les catalyseurs d'hydrogénation

I.A.1.1. Un catalyseur est une espèce chimique qui, introduite dans le milieu réactionnel, entraîne une augmentation de la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible, sans être présente dans le bilan. Le catalyseur diminue ainsi la durée nécessaire pour atteindre l'état final sans pour autant modifier la composition de ce dernier.

I.A.1.2. Tracé du diagramme d'énergie potentielle

La réaction de transformation d'un réactif A en un produit B, dont l'équation est notée : $A \rightarrow B$, est supposée **élémentaire** (c'est-à-dire que l'équation bilan de la réaction - modélisation macroscopique- rend également compte du bilan microscopique conduisant le réactif A à se transformer en produit B lors d'un choc efficace) et **endothermique**.



Légende du diagramme 1 :

- E_{act}^* : Energie potentielle d'activation associée à l'étape élémentaire $A \rightarrow B$;
- T^* : Etat de transition associé à l'acte élémentaire $A \rightarrow B$.

Légende du diagramme 2 :

- $E_{pa,1}^{\ddagger}$: Energie potentielle d'activation associée à la première étape élémentaire $A \rightarrow I$;
- $E_{pa,2}^{\ddagger}$: Energie potentielle d'activation associée à la deuxième étape élémentaire $I \rightarrow B$;
- T_1^{\ddagger} : Etat de transition associé au premier acte élémentaire $A \rightarrow I$;
- T_2^{\ddagger} : Etat de transition associé au deuxième acte élémentaire $I \rightarrow B$.

Le catalyseur, dans la majorité des cas, modifie le mécanisme réactionnel puisque l'acte élémentaire unique (diagramme 1) est remplacé, en présence de catalyseur (diagramme 2), par plusieurs actes élémentaires faisant intervenir un ou plusieurs intermédiaires réactionnels (I) et des états de transition (T^{\ddagger}) d'énergie potentielle d'activation (E_{pa}^{\ddagger}) plus faible.

L'abscisse CR du diagramme est la coordonnée de réaction : c'est une variable spatiale composée représentant les variations de distances et d'angles entre les atomes lors de la modélisation de la réaction.

I.A.1.3. Le Nickel de Sabatier

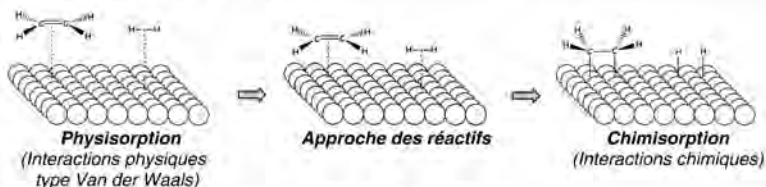
I.A.1.3.a. Dans la catalyse hétérogène, les réactifs et le catalyseur sont dans des phases différentes. Cinq étapes principales du mécanisme d'hydrogénation des liaisons C=C en catalyse hétérogène peuvent être retenues (les schémas ci-après illustrent le cas particulier de l'hydrogénation catalysée de l'éthène dont l'équation globale est $C_2H_4(g) + H_2(g) = C_2H_6(g)$).

ETAPE N°1 : diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur

Atomes situés à la surface du catalyseur solide Ni(s).

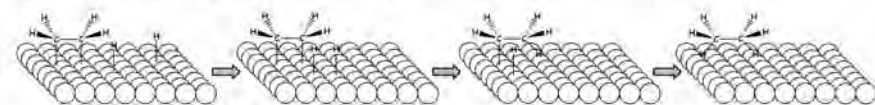
En phase homogène, la réaction s'effectue uniquement à l'interface solide/solution ou solide/gaz.

La première étape est donc l'étape de diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur afin de s'y adsorber... Elle dépend du solvant utilisé (lorsque le réactif est liquide) et est favorisée par une agitation du milieu réactionnel.

ETAPE N°2 : adsorption (physisorption + chimisorption) des réactifs sur la surface active du catalyseur

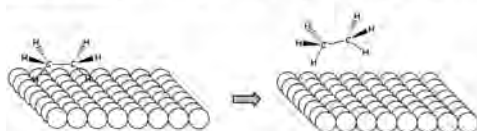
Les réactifs C_2H_4 et H_2 s'adsorbent sur les sites actifs situés à la surface du catalyseur.

ETAPE N°3 : réaction chimique entre espèces adsorbées ou entre espèce adsorbée et espèce non adsorbée



Le processus d'adsorption « active » les molécules, ce qui permet la transformation des réactifs C_2H_4 et H_2 en produit C_2H_6 .

ETAPE N°4 : désorption des produits de la surface vers le milieu réactionnel



Les molécules formées sur les sites actifs vont se détacher et diffuser au sein du milieu loin du catalyseur.

Les sites actifs sont ainsi libérés et vont pouvoir être le lieu de nouvelles adsorptions (régénération du catalyseur)

ETAPE N°5 : diffusion des produits au sein du milieu



Remarque : l'importance de l'état de surface du catalyseur métallique sera discutée à la fin de la partie **B**.

I.A.1.3.b. Un métal de transition est un élément du bloc d ou f de la classification périodique, qui présente pour au moins un de ses degrés d'oxydation stables, une sous-couche d ou f incomplètement remplie.

I.A.1.4. Catalyseur de Wilkinson

I.A.1.4.a. L'utilisation du catalyseur de Wilkinson implique une catalyse homogène puisque le complexe est soluble dans le milieu réactionnel. Dès lors, le catalyseur et les réactifs appartiennent à la même phase.

I.A.1.4.b. Un complexe est un édifice anionique, cationique ou neutre, constitué d'un atome ou ion central relié à des ligands anioniques ou neutres (bases de Lewis).

2. Les alcènes

I.A.2.1. L'éthène et le propène sont obtenus par craquage catalytique d'une des fractions lourdes de distillation du pétrole.

I.A.2.2. Polymérisation radicalaire de l'éthène

I.A.2.2.a. Différentes étapes :

- **ETAPE N°1 : amorçage** (ou **initiation**), puis éventuellement **transfert** (création d'une espèce radicalaire très réactive, suivie de la formation du centre actif à partir du monomère);
- **ETAPE N°2 : propagation** (ensemble d'étapes au cours desquelles il y a croissance de la macromolécule);
- **ETAPE N°3 : rupture** ou **terminaison** (étape qui met fin à la croissance des macromolécules par recombinaison d'espèces radicalaires).

I.A.2.2.b. Les ramifications peuvent s'expliquer par des réarrangements de radicaux ou des réactions de terminaison.

I.A.2.3. Polymérisation par coordination

I.A.2.3.a. Influence de la structure sur la densité :

Le polyéthylène basse densité (ou PEBD) est un polymère constitué de macromolécules très ramifiées.



Le polyéthylène haute densité (ou PEHD) est un polymère constitué de macromolécules très peu ramifiées, voire dans certains cas quasi linéaires.



Pour une même masse, un polymère ramifié occupe un volume plus grand qu'un polymère linéaire dans le sens où les nombreuses ramifications empêchent un repliement compact des macromolécules constituant le polymère (voir schéma ci-après).

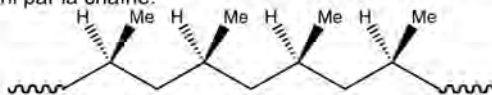


Empilement « compact » lorsque les chaînes n'ont pas de ramifications



Empilement « moins compact » lorsque les chaînes sont ramifiées

I.A.2.3.b. Polymère présentant une disposition régulière des groupes méthyle de part et d'autre du plan défini par la chaîne.



3. L'atome d'hydrogène et le dihydrogène

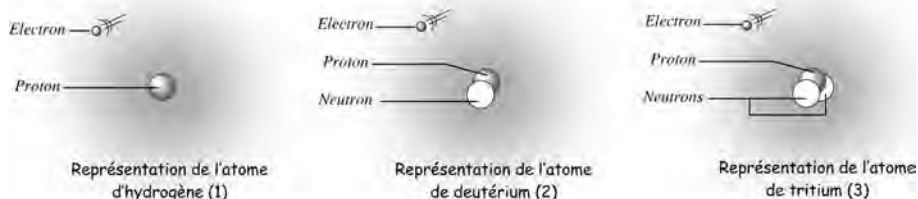
I.A.3.1. L'atome d'hydrogène

I.A.3.1.a. Définitions :

- **Élément** : caractérisé par son numéro atomique Z , un élément occupe une case du tableau périodique.
- **Isotope** : pour un même numéro atomique Z , un isotope est un atome possédant, dans son noyau, un nombre différent de neutrons N (ainsi, $A = Z + N$ diffère aussi).

Les trois isotopes de l'hydrogène sont

- l'hydrogène ^1H (schéma 1). Son noyau est composé d'un seul proton.
- le deutérium ^2H (schéma 2). Son noyau est composé d'un proton et d'un neutron.
- le tritium ^3H (schéma 3). Son noyau est composé d'un proton et de deux neutrons.



Les isotopes sont couramment utilisés en chimie pour l'étude des mécanismes réactionnels, avec des molécules « marquées », c'est-à-dire dont un atome a été judicieusement remplacé par l'un de ses isotopes. Par exemple, on peut substituer ^{18}O à ^{16}O .

I.A.3.1.b. Energie

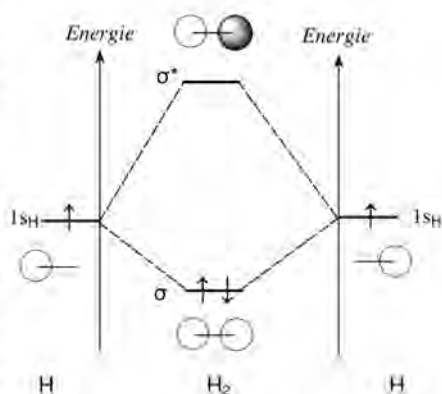
E_0 représente l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène. C'est l'énergie minimale nécessaire pour arracher, à l'état gazeux, l'électron de l'atome d'hydrogène lorsque ce dernier est dans son état fondamental. Cette énergie d'ionisation est associée au processus $\text{H}_{(g)} = \text{H}^+_{(g)} + \text{e}^-_{(g)}$. Il faut fournir de l'énergie à l'atome d'hydrogène pour lui arracher son électron, donc cette énergie est comptée positivement : $E_0 = 13,6 \text{ eV}$. La lettre « n » représente le nombre quantique principal. C'est un nombre entier quelconque strictement positif. Il détermine la couche quantique à laquelle appartient l'électron de l'atome d'hydrogène.

I.A.3.2. Molécule de dihydrogène

I.A.3.2.a. Chaque atome d'hydrogène contribue à la liaison par une orbitale atomique 1s. Par combinaison linéaire de ces 2 OA, on génère deux orbitales moléculaires de symétrie σ : une OM liante, notée σ et une OM antiliante, notée σ^* .

Chaque atome d'hydrogène apporte un électron. Il faut donc répartir deux électrons dans les orbitales moléculaires σ et σ^* ainsi construites.

On remplit les orbitales moléculaires par ordre croissant d'énergie en veillant à ne placer que deux électrons par orbitale moléculaire. Les électrons, lorsqu'il y a deux électrons par orbitale, ont alors un spin opposé (spin up (\uparrow) et down (\downarrow)) (principe de Pauli).

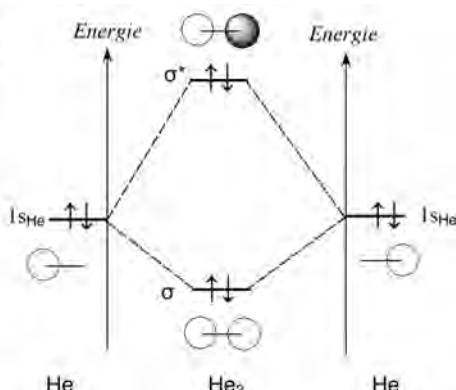


I.A.3.2.b. La configuration électronique de l'atome d'hélium est $1s^2$. Le diagramme d'OM associé à la molécule He_2 sera donc formé d'une OM σ liante et d'une OM σ^* antiliante. Il y a, au total, 4 électrons à répartir dans les 2 OM.

Calcul des ordres de liaison (OL) pour les molécules de *dihydrogène* et de *dihélium* :

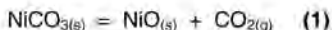
- H_2 : $\text{OL} = \frac{1}{2} \times 2 = 1$; une liaison covalente dans H_2
- He_2 : $\text{OL} = \frac{1}{2} (2 - 2) = 0$; pas de liaison covalente dans He_2

L'ordre de liaison égal à 0 pour la molécule de dihélium montre l'impossibilité de former une liaison entre les deux atomes d'hélium.



B. LE NICKEL DE SABATIER

1. Etude thermodynamique de l'étape 1



I.B.1.1. Détermination des grandeurs de réaction

■ Enthalpie standard à 298 K

$$\Delta_r H^\circ_1 = -\Delta_f H^\circ(\text{NiCO}_3, s) + \Delta_f H^\circ(\text{NiO}, s) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, g)$$

$$\text{A.N. : } \Delta_r H^\circ_1 = 47 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

■ Entropie standard à 298 K

$$\Delta_r S^\circ_1 = -S^\circ(\text{NiCO}_3, s) + S^\circ(\text{NiO}, s) + S^\circ(\text{CO}_2, g)$$

$$\text{A.N. : } \Delta_r S^\circ_1 = 134 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

■ Constante d'équilibre K°_1 à 298 K

$$\text{Par définition : } \Delta_r G^\circ_1 = -RT \ln K^\circ_1 \text{ avec } \Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_1 - T\Delta_r S^\circ_1.$$

$$\text{D'où } K^\circ_1 = \exp\left(\frac{-\Delta_r H^\circ_1 + T\Delta_r S^\circ_1}{RT}\right)$$

$$\text{A.N. : à } T = 298 \text{ K, } \Delta_r G^\circ_1 = 7,07 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } \ln K^\circ_1 = -2,85 ; \text{ soit } K^\circ_1 = 5,76.10^{-2}$$

I.B.1.2. Dans les conditions standard, le sens d'évolution spontanée est donné par

$\Delta_r G^\circ_1$. $d\xi < 0$. Ici, à 298 K, $\Delta_r G^\circ_1 > 0$: il y a donc évolution spontanée dans le sens tel que $d\xi < 0$, c'est-à-dire vers la formation de $\text{NiCO}_{3(s)}$.

I.B.1.3. Une augmentation de pression à température constante entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens de la diminution de la quantité de matière gazeuse, c'est-à-dire dans le sens (-1), sens de la formation de $\text{NiCO}_{3(s)}$.

Remarque : ce comportement suit la loi de modération de Le Chatelier.

I.B.1.4. L'enthalpie standard de réaction dans le sens direct, notée $\Delta_r H^\circ$, est positive. La réaction est donc endothermique. Ainsi, une augmentation de température s'accompagne d'un déplacement du système dans le sens direct (+1).

Remarque ; ce comportement suit la loi de modération de Le Chatelier.

2. Etude thermodynamique de l'étape 2

I.B.2.1. La variance est le nombre maximal de paramètres intensifs que l'on peut fixer (et donc librement choisir) sans remettre en cause l'existence de l'équilibre thermodynamique du système physico-chimique étudié.

Calcul pour le système 2 à l'équilibre, à l'aide de la formule de Gibbs : $v = N + 2 - \varphi - r$

- $N = 4$ (nombre de constituants chimiques : $\text{Ni}_{(s)}$, $\text{NiO}_{(s)}$, $\text{H}_{2(g)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$)
- $r = 1$ (nombre de réaction chimique)
- $\varphi = 3$ (nombre de phases : 1 gazeuse et 2 solides)

donc : $v = 4 + 2 - 3 - 1 = 2$. L'expérimentateur peut librement choisir deux paramètres intensifs.

I.B.2.2. Calcul des pressions partielles

$\text{NiO}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} = \text{Ni}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ $K_2^\circ = 530$ à $T = 573$ K et $P_{\text{tot}} = 1,5$ bar.

$$K_2^\circ = \frac{a(\text{H}_2\text{O},g) \cdot a(\text{Ni},s)}{a(\text{H}_2,g) \cdot a(\text{NiO},s)}$$

Hypothèses simplificatrices :

- les solides sont purs et non miscibles, donc $a(\text{Ni},s) = a(\text{NiO},s) = 1$.

- les gaz sont supposés parfaits, donc $a(\text{H}_2\text{O},g) = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ}$ et $a(\text{H}_2,g) = \frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ}$ avec $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{H_2} respectivement les pressions partielles en H_2O , H_2 et P° la pression standard égale à 1 bar.

La constante d'équilibre thermodynamique s'écrit alors :

$$K_2^\circ = \frac{a(\text{H}_2\text{O},g)}{a(\text{H}_2,g)} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{éq}}}{P_{\text{H}_2}^{\text{éq}}} \Leftrightarrow P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{éq}} = K_2^\circ \cdot P_{\text{H}_2}^{\text{éq}}$$

La pression totale est constante et s'exprime comme la somme des pressions partielles des gaz constituant le système.

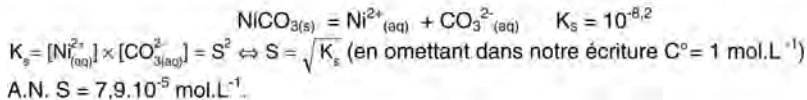
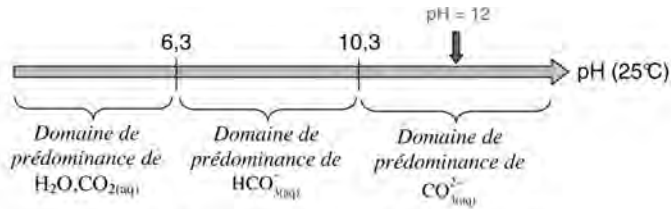
$$\text{D'où : } P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{éq}} + P_{\text{H}_2}^{\text{éq}} = P_{\text{H}_2}^{\text{éq}} (1 + K_2^\circ) \Leftrightarrow P_{\text{H}_2}^{\text{éq}} = \frac{P_{\text{tot}}}{1 + K_2^\circ} \quad \text{et} \quad P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{éq}} = \frac{P_{\text{tot}} K_2^\circ}{1 + K_2^\circ}$$

A.N. : $P_{\text{H}_2}^{\text{éq}} = 2,8 \cdot 10^{-1}$ bar ; $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{éq}} = 1,497$ bar. La réaction est quasi totale ($P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{éq}} = P_{\text{tot}}$).

3. Etude du précurseur

I.B.3.1. Solubilité du carbonate de nickel à 25°C :

Le pH de la solution est fixé à 12, donc l'espèce carbonée prédominante en solution est l'ion carbonate CO_3^{2-} (aq) (voir diagramme ci-dessous).



I.B.3.2. Effet d'ion commun

I.B.3.2.a. En présence d'ions Ni^{2+} , l'équilibre est déplacé vers la gauche (effet d'ion commun). Il y a précipitation du carbonate de nickel ; en conséquence, $S' < S$.

I.B.3.2.b. Calcul de S' .

$$K_s = S' (0,5 + S') = 0,5 S' + S'^2 \Leftrightarrow S'^2 + 0,5 S' - K_s = 0$$

La résolution de l'équation du 2^{ème} degré donne : $S' = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. Ce résultat est conforme à la réponse **I.B.3.2.a.**

I.B.3.3. Influence du pH

I.B.3.3.a. Quand on ajoute un acide fort, la réaction acido-basique entre $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ et $\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$ entraîne une diminution de la concentration en $\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$, et donc un déplacement de l'équilibre $\text{NiCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$ dans le sens de la solubilisation de $\text{NiCO}_{3(s)}$ (sens (+1)) : la solubilité augmente.

I.B.3.3.b. Montrer que ...

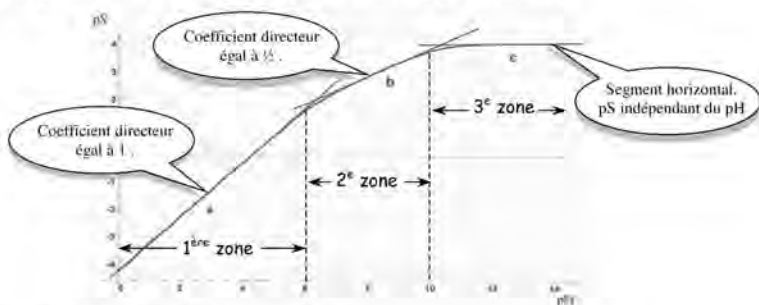
$$\text{On a : } K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-(aq)] h}{[\text{CO}_3^{2-}(aq)] c^0} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}(aq)] h}{[\text{HCO}_3^-(aq)] c^0} \quad \text{avec } h = [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] \quad \text{et } c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Et d'autre part : } S = [\text{Ni}^{2+}_{(aq)}] = [\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}] + [\text{HCO}_3^-(aq)] + [\text{CO}_2(aq)]$$

$$\text{Soit : } S = [\text{CO}_3^{2-}(aq)] \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}} \right) \Leftrightarrow [\text{CO}_3^{2-}(aq)] = S \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)^{-1}$$

$$\text{D'où : } K_s = [\text{Ni}^{2+}_{(aq)}] [\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}] = S^2 \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)^{-1} \quad \text{et donc : } S^2 = K_s \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}} \right).$$

I.B.3.3.c. On peut définir, sur le graphique, 3 zones de pH distinctes.



■ **Zone pH < 6 :** $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ prédomine en solution.

$$S^2 = \frac{K_s}{K_{a1}K_{a2}} h^2 \Leftrightarrow pS = pH + \frac{1}{2} (pK_s - pK_{a1} - pK_{a2})$$

Pente égale à 1. Segment **a** : OK !

■ **Zone 6 < pH < 10 :** HCO_3^- prédomine en solution.

$$S^2 = \frac{K_s}{K_{a2}} h \Leftrightarrow pS = \frac{1}{2} (pH + pK_s - pK_{a2})$$

Pente égale à 0,5. Segment **b** : OK !

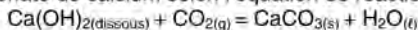
■ **Zone pH > 10 :** CO_3^{2-} prédomine en solution.

$$S^2 = K_s \Leftrightarrow pS = \frac{1}{2} pK_s \quad \text{indépendant du pH ; segment c horizontal ; OK !}$$

I.B.3.4.a. L'eau de chaux est une solution aqueuse saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, fabriquée par hydrolyse de l'oxyde de calcium CaO .

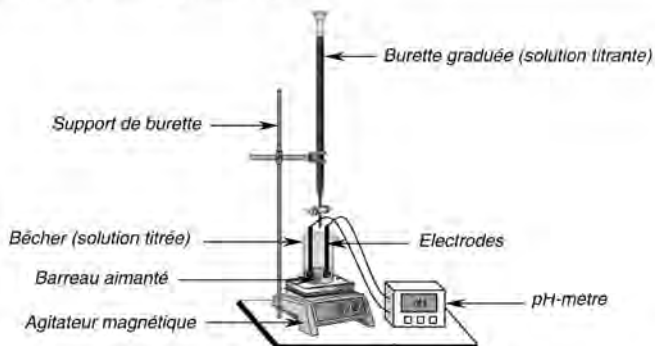
L'eau de chaux contient des ions calcium $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$, des ions hydroxyde $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{dissous})}$.

I.B.3.4.b. Le dioxyde de carbone ($\text{CO}_{2(\text{g})}$) réagit avec l'eau de chaux pour former un précipité blanc de carbonate de calcium selon l'équation de réaction :



Ce précipité blanc est responsable du trouble observé et permet de mettre en évidence la présence de dioxyde de carbone.

I.B.3.5.a. Dispositif de titrage pH-métrique:



Electrodes :

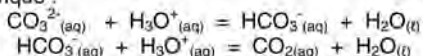
- ▶ une électrode de verre (indicatrice des ions H_3O^+) ;
- ▶ une électrode de référence, ECS ou AgCl/Ag .

I.B.3.5.b. Courbes de distribution : 1 / $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$; 2 / $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$; 3 / $\text{CO}_2(\text{aq})$

Valeurs des pK_a : CO_3^{2-} est une dibase, dont les 2 fonctions sont dosées successivement, comme on le voit sur la figure. On a donc 2 équivalences.

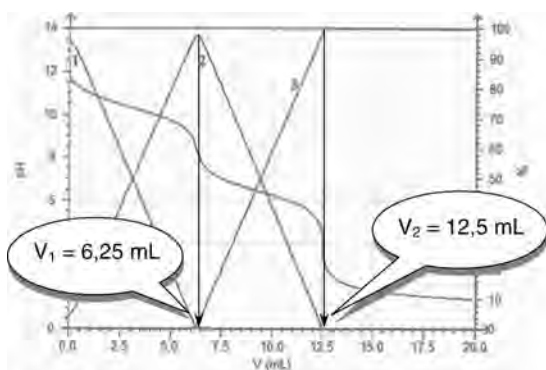
- A la 1^{ère} demi-équivalence, on a : $[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] = [\text{HCO}_3^-(\text{aq})]$. On lit à l'intersection des courbes de distribution 1 et 2 : **$\text{pH} = \text{pK}_{a2} = 10,1$** .
- A la 2^{ème} demi-équivalence, on a : $[\text{CO}_2(\text{aq})] = [\text{HCO}_3^-(\text{aq})]$. On lit à l'intersection des courbes de distribution 2 et 3 : **$\text{pH} = \text{pK}_{a1} = 6,2$** .

I.B.3.5.c. Réactions prépondérantes successives qui se déroulent dans le bécher lors de l'ajout d'acide chlorhydrique :



I.B.3.5.d. A l'équivalence d'un dosage, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation de la réaction de dosage.

I.B.3.5.e. On détermine les volumes équivalents V_1 et V_2 à partir des courbes de distribution (voir tracé ci-après).



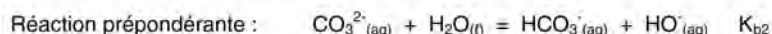
On trouve : $\blacktriangleright V_1 = 6,25 \text{ mL}$
 $\blacktriangleright V_2 = 12,5 \text{ mL}$

Calcul de C_b :

$$C_b \cdot V_b = \frac{C_a \cdot V_a}{2} \Leftrightarrow C_b = \frac{C_a \cdot V_a}{2 \cdot V_b}$$

A.N. : $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

I.B.3.5.f. Hypothèse de la réaction prépondérante (RP) : on néglige la réaction d'autoprotolyse de l'eau devant la réaction de protonation de la base.



Hypothèse de l'espèce prédominante (EP) : on considère que l'espèce prédominante en solution, c'est CO_3^{2-} (base faible peu protonée, RP peu avancée vers la droite).

On peut donc écrire, que :

$$K_{b2} = \frac{K_a}{K_{a2}} = \frac{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})][\text{HO}^-(\text{aq})]}{[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]c^0} \approx \frac{[\text{HO}^-(\text{aq})]^2}{C_b c^0} \quad \text{soit : } \text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{b2} + \text{p}C_b)$$

A.N. : $\text{pOH} = 0,5 \cdot (3,9 + 1) = 2,45$; $\text{pH} = 11,55$

Validité des hypothèses :

- \blacktriangleright Hypothèse de la RP : valide si $\text{pH} > 7,5$
- \blacktriangleright Hypothèse de l'EP : valide si $\text{pH} > \text{p}K_{a2} + 1$ (ici : $\text{p}K_{a2} + 1 = 11,1$)

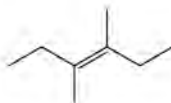
Les 2 hypothèses sont valides : $\text{pH} = 11,55$

I.B.3.5.g. A la 1^{ère} équivalence, on a une solution de $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$, ampholyte. On a donc : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$. A.N. : $\text{pH} = 8,3$

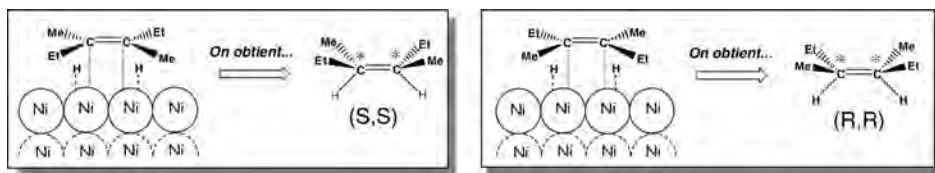
4. Le nickel de Raney

I.B.4.1. Stéréochimie de l'hydrogénation des alcènes sur le nickel de Raney

Le (E)-3,4-diméthylhex-3-ène :



Selon la face de l'alcène qui s'adsorbe sur les sites actifs du catalyseur (voir schéma ci-après), on obtient, en quantité identique, les deux alcanes énantiomères (*syn-addition*).



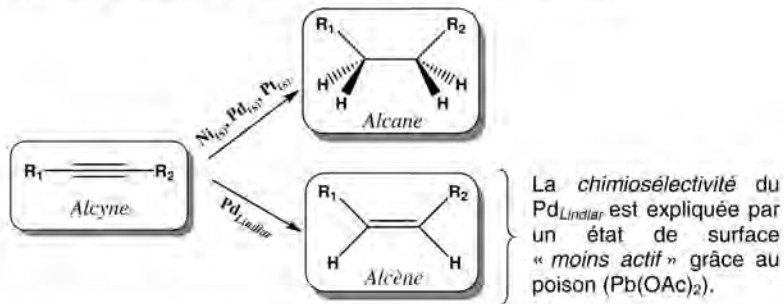
Ces deux alcanes possèdent deux atomes de carbone asymétriques chacun. Les descripteurs stéréochimiques sont déterminés à partir des règles de *Cahn-Ingold-Prelog*.



Classement des substituants selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog :
 -CHMeEt > -Et > -Me > -H
 (le symbole « > » signifie « prioritaire devant »)

I.B.3.4.a. Avec le nickel de Raney, on obtient des alcanes.

I.B.3.4.b. Pour s'arrêter au stade de l'alcène, il faut réaliser l'hydrogénation avec un catalyseur désactivé (ou empoisonné).
 Le catalyseur type est le catalyseur de Lindlar : Pd / CaCO₃ / Pb(OAc)₂.

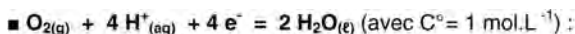


I.B.4.3. Préparation du nickel de Raney

I.B.4.3.a. Equations des frontières du domaine de stabilité de l'eau

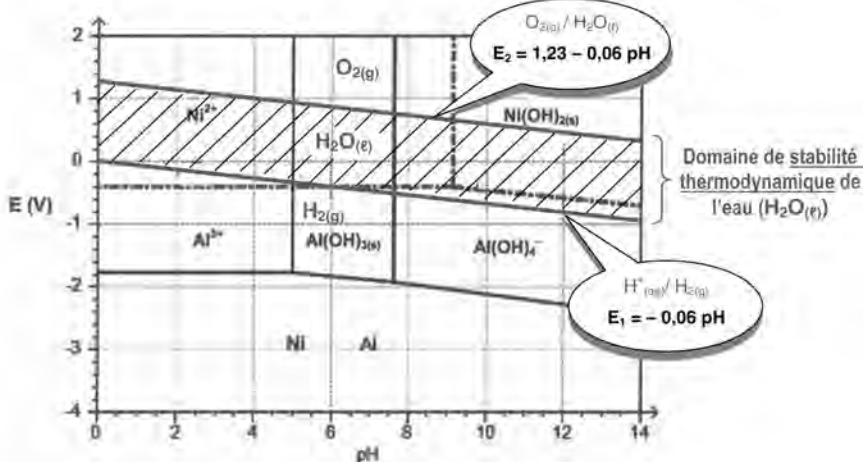
■ $2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$ (avec $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

$$E_1 = E^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 p^\circ}{p_{\text{H}_2}} \quad \text{A.N. : } E_1 = -0,06 \text{ pH}$$

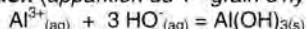


$$E_2 = E^\circ(O_{2(l)}/H_2O_{(l)}) + \frac{0,06}{4} \log \frac{p_{O_2} [H^+_{(aq)}]^4}{p^\circ}$$

A.N. : $E_2 = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$



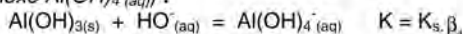
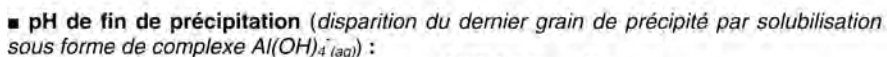
I.B.4.3.b. Existence du précipité $Al(OH)_{3(s)}$:



Le produit de solubilité s'écrit $K_s = [Al^{3+}_{(aq)}][HO^-_{(aq)}]^3$ (avec $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$)

$$d'où [HO^-_{(aq)}]^3 = \frac{K_s}{[Al^{3+}_{(aq)}]} = \frac{K_s}{[H^+_{(aq)}]^3} \Leftrightarrow [H^+_{(aq)}]^3 = \frac{K_s}{[Al^{3+}_{(aq)}]} \Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_s - \frac{1}{3} \text{p}K_s - \frac{1}{3} \log [Al^{3+}_{(aq)}]$$

A.N. : pH = 5,0.



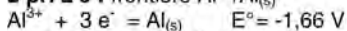
$$K_s \beta_4 = \frac{[Al(OH)_4^-_{(aq)}]}{[HO^-_{(aq)}]} = \frac{[Al(OH)_4^-_{(aq)}][H_3O^+_{(aq)}]}{K_e} \Leftrightarrow [H_3O^+_{(aq)}] = \frac{K_e K_s \beta_4}{[Al(OH)_4^-_{(aq)}]}$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_e + \text{p}K_s - \log \beta_4 + \log [Al(OH)_4^-_{(aq)}]$$

A.N. : pH = 7,7

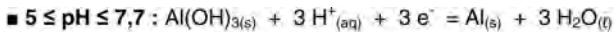
Le précipité d'hydroxyde d'aluminium existe sur le domaine de pH tel que : $5,0 \leq \text{pH} \leq 7,7$

I.B.4.3.c. Equation de la frontière $Al(OH)_{3(s)} / Al_{(s)}$



équation de la frontière : $E = -1,66 + 0,02 \log [Al^{3+}_{(aq)}]$.

Avec $[Al^{3+}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ sur la frontière : $E = -1,76 \text{ V}$



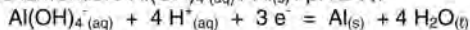
$$E = E^\circ(\text{Al(OH)}_{3(s)}/\text{Al}_{(s)}) + \frac{0,06}{3} \log [\text{H}^+_{(aq)}]^3 = E^\circ(\text{Al(OH)}_{3(s)}/\text{Al}_{(s)}) - 0,06 \text{ pH}$$

On détermine la valeur du potentiel standard $E^\circ(\text{Al(OH)}_{3(s)}/\text{Al}_{(s)})$ par continuité avec la frontière $\text{Al}^{3+}_{(aq)}/\text{Al}_{(s)}$: à $\text{pH} = 5,0$ les 2 potentiels sont égaux.

A.N. : $E^\circ(\text{Al(OH)}_{3(s)}/\text{Al}_{(s)}) = -1,76 + 0,06 \times 5 = -1,46 \text{ V}$

D'où l'équation de la frontière $\text{Al(OH)}_{3(s)}/\text{Al}_{(s)}$: $E = -1,46 - 0,06 \text{ pH}$

I.B.4.3.d. Equation de la frontière $\text{Al(OH)}_{4(aq)}^- / \text{Al}_{(s)}$: $\text{pH} \geq 7,7$



$$E = E^\circ(\text{Al(OH)}_{4(aq)}^-/\text{Al}_{(s)}) + \frac{0,06}{3} \log ([\text{Al(OH)}_{4(aq)}^-] [\text{H}^+_{(aq)}]^4) = E^\circ(\text{Al(OH)}_{4(aq)}^-/\text{Al}_{(s)}) + 0,02 \log [\text{Al(OH)}_{4(aq)}^-] - 0,08 \text{ pH}$$

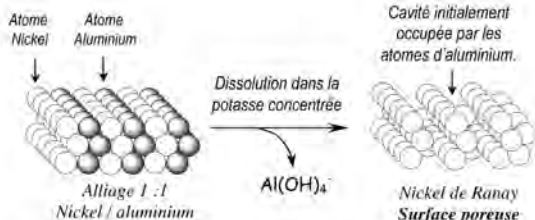
Sur la frontière : $[\text{Al(OH)}_{4(aq)}^-] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit : $E = E^\circ(\text{Al(OH)}_{4(aq)}^-/\text{Al}_{(s)}) - 0,1 - 0,08 \text{ pH}$

On détermine la valeur du potentiel standard $E^\circ(\text{Al(OH)}_{4(aq)}^-/\text{Al}_{(s)})$ par continuité avec la frontière $\text{Al(OH)}_{3(s)}/\text{Al}_{(s)}$: à $\text{pH} = 7,7$ les 2 potentiels sont égaux.

A.N. : $E^\circ(\text{Al(OH)}_{4(aq)}^-/\text{Al}_{(s)}) = 0,1 + 0,08 \times 7,7 - 1,46 - 0,06 \times 7,7 = -1,21 \text{ V}$

D'où l'équation de la frontière $\text{Al(OH)}_{4(aq)}^- / \text{Al}_{(s)}$: $E = -1,31 - 0,08 \text{ pH}$

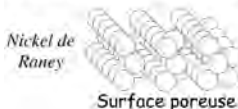
I.B.4.3.e. Comme l'aluminium et l'eau ne possèdent pas de domaine commun de stabilité, l'alliage d'aluminium et de nickel réagit avec l'eau, et en milieu très basique, l'aluminium est dissous sous forme de complexe tétrahydroaluminate(III).



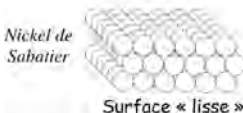
Cette oxydation s'accompagne de la réduction de l'eau en dihydrogène H_2 . En revanche, l'eau et le nickel présentant un domaine commun de stabilité, le nickel n'est pas oxydé : il reste dans le milieu sous forme de solide très divisé.

Quel est l'intérêt du Nickel de Raney (ou « nickel spongieux ») par rapport au nickel de Sabatier ?

Le nickel de Raney est un catalyseur solide qui présente de nombreuses cavités lorsqu'on le compare au nickel de Sabatier ($\approx 100 \text{ m}^2$ par gramme de surface).



La présence de ces cavités permet au matériau d'offrir une grande surface de contact entre le solide et les réactifs liquides ou gazeux, ce qui augmente l'efficacité du catalyseur.



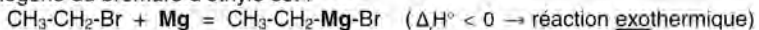
En effet, un catalyseur solide est d'autant plus efficace que sa surface de contact est importante puisqu'on augmente ainsi les possibilités d'adsorption des réactifs. On transforme alors beaucoup plus de molécules par unité de temps et la réaction s'en trouve accélérée !

C. LE CATALYSEUR DE WILKINSON

1. Réaction d'addition oxydante

I.C.1.1.a. Le prix Nobel a été obtenu par le chimiste français Victor Grignard (1871 – 1935) en 1912, avec Paul Sabatier.

I.C.1.1.b. L'équation de la réaction d'insertion du magnésium métallique dans la liaison carbone-halogène du bromure d'éthyle est :



Réactivité croissante : $\text{R-Cl} < \text{R-Br} < \text{R-I}$

De Cl à I, la taille de l'atome augmente ; de RCl à RI, la polarisabilité de la liaison C-X augmente ;

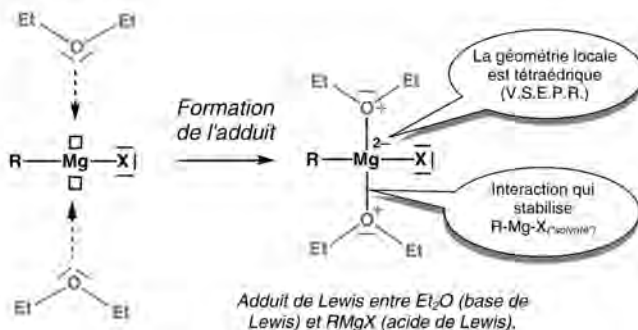
I.C.1.1.c. Addition oxydante

L'addition oxydante de Mg sur Et-Br se traduit par une insertion du magnésium dans la liaison carbone-halogène pour former deux liaisons « Mg-C » et « Mg-Br ». Les substituants $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$ et Br- apportent 1 seul électron au magnésium (ligands de type X). Le métal magnésium Mg est au degré d'oxydation 0. Après addition à EtBr, il est au degré d'oxydation +II : le magnésium a subi une oxydation puisque son degré d'oxydation a augmenté.

I.C.1.1.d. Représentations de Lewis :

Organomagnésien	Ethoxyéthane
$\begin{array}{c} \square \\ \\ \text{R}-\text{Mg}-\text{X} \\ \\ \square \end{array}$	$\text{Et}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{Et}$

La réaction décrite en **I.C.1.1.b.** doit être réalisée dans un solvant anhydre, comme par exemple ici de l'éthoxyéthane anhydre. Ce solvant contribue de plus à stabiliser l'organomagnésien par des interactions de type acide de Lewis-base de Lewis entre le magnésium et l'éther (R-O-R).



I.C.1.1.e. Justifications des conditions expérimentales :

■ Quel est le rôle du bain d'eau froide ?

Le bain d'eau froide est éventuellement utilisé pour ralentir si nécessaire la vitesse d'une réaction qui « s'emballerait » (la réaction entre le magnésium (Mg) et l'halogénure d'alcane (R-X) est exothermique et entraîne une élévation de la température du milieu réactionnel).

■ Quel est le rôle du bain d'eau tiède ?

La température est un facteur cinétique. Son augmentation permet d'atteindre plus rapidement l'état final d'une transformation chimique. A l'échelle microscopique, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la vitesse des molécules, ce qui augmente inévitablement le nombre de chocs efficaces entre réactifs. Cette augmentation de la température peut donc être utile au début pour « lancer » la réaction et vient en complément de l'augmentation de température induite par le caractère exothermique de la réaction de R-X avec Mg.

■ Quel est le rôle du diiode (I_2) ?

Il permet parfois de démarrer un organomagnésien « récalcitrant ». Son rôle n'est pas bien connu : oxydation superficielle du magnésium, ...

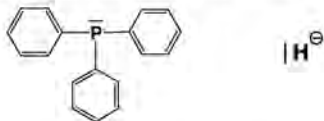
■ Quels faits expérimentaux permettent de conclure quant au démarrage de la réaction ?

Le mélange réactionnel s'échauffe, l'éther bout, il **apparaît des bulles** à la surface du magnésium, le mélange réactionnel prend une **coloration grisâtre** (couleur de la solution étherée de bromure d'éthylmagnésium). Si ça blanchit, c'est raté !

I.C.1.2. Le complexe (**B**) a une géométrie plan-carrée. Le centre métallique et les 4 ligands se trouvent dans le même plan.

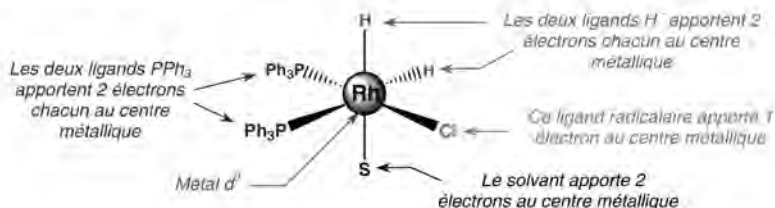


I.C.1.3.a. La triphénylphosphine (PPh_3) et l'ion hydruide (H^-) sont des acides de Lewis, qui possèdent un doublet non liant dans leur formule de Lewis.



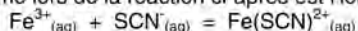
I.C.1.3.b. La couche de valence des métaux de transition comprend les sous-couches ns , $(n-1)d$ et np , pouvant accueillir respectivement 2, 10 et 6 électrons au maximum, soit au total 18 électrons pour la couche totalement remplie. Cette règle dite « des 18 électrons » est l'analogue de la règle de l'octet pour les couches précédentes. Le nombre « 18 » correspond donc au nombre d'électrons initialement présents dans la couche de valence du métal auquel on doit ajouter le nombre d'électrons apportés par les ligands.

Le complexe **C** est donc un édifice stable puisque le nombre d'électrons de valence est de 18 (le rhodium est un métal d^9) :



2. Réaction d'échange de ligands en solution aqueuse

I.C.2.1.a. Le complexe formé lors de la réaction ci-après est l'ion thiocyanatofer(III)



I.C.2.1.b. Calcul des concentrations à l'équilibre :

	$Fe^{3+}_{(aq)}$	+	$SCN^{-}_{(aq)}$	=	$Fe(SCN)^{2+}_{(aq)}$	$\beta_1 = 10^{2,3}$
E.I.	C_0		0,1		0	(mol.L ⁻¹)
E.F.(équilibre)	$C_0 - x_{eq}$		$0,1 - x_{eq}$		x_{eq}	

$$\text{A l'équilibre : } \beta_1 = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]_{eq} c^{\circ}}{[Fe^{3+}]_{eq} [SCN^{-}]_{eq}} = \frac{x_{eq} c^{\circ}}{(C_0 - x_{eq})(0,1 - x_{eq})} \quad \text{avec } C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

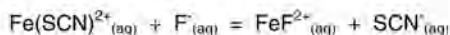
(et $c^{\circ} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, qu'on omettra par la suite).

La résolution de l'équation du 2^{ème} degré conduit à : $x_{eq} = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$

D'où les concentrations à l'équilibre :

$$[Fe(SCN)^{2+}]_{eq} = 0,08 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [Fe^{3+}]_{eq} = [SCN^{-}]_{eq} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$$

I.C.2.2.a. Réaction d'échange de ligands



Soit K la constante de cette réaction.

$$\text{On a : } K = \frac{\beta_1}{\beta_1}$$

$$\text{A.N. : } K = \frac{10^{5,1}}{10^{2,3}} = 10^{3,8} = 631$$

I.C.2.2.b. On fait l'hypothèse que la réaction d'échange de ligands est totale, c'est-à-dire que quasiment tous les ions Fe(III) sont sous forme de complexe fluorofer(III) $FeF^{2+}_{(aq)}$ et que le complexe thiocyanatofer(III) est quasi détruit.

Les espèces prédominantes en solution sont alors : $F^{-}_{(aq)}$, $FeF^{2+}_{(aq)}$ et $SCN^{-}_{(aq)}$. Les ions $Fe^{3+}_{(aq)}$ et les ions complexes $Fe(SCN)^{2+}_{(aq)}$ sont minoritaires.

On a donc :

$$[\text{FeF}^{2-}]_{\text{éq}} = [\text{SCN}^-]_{\text{éq}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{F}^-]_{\text{éq}} = 0,9 \text{ mol.L}^{-1}$$

On calcule la concentration des ions minoritaires à l'aide des constantes d'équilibre :

$$\beta_1 = \frac{[\text{FeF}^{2-}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} [\text{F}^-]_{\text{éq}}} \Leftrightarrow [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} = \frac{[\text{FeF}^{2-}]_{\text{éq}}}{\beta_1 [\text{F}^-]_{\text{éq}}}$$

$$\text{A.N. : } [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} = \frac{0,1}{10^{5,1} \times 0,9} = \frac{10^{-5,1}}{9} = 8,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

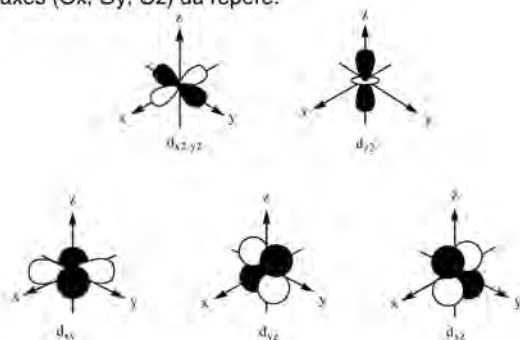
$$\beta_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2-}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} [\text{SCN}^-]_{\text{éq}}} \Leftrightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})^{2-}]_{\text{éq}} = \beta_1 [\text{SCN}^-]_{\text{éq}} [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}$$

$$\text{A.N. : } [\text{Fe}(\text{SCN})^{2-}]_{\text{éq}} = 10^{2,3} \times 0,1 \times \frac{10^{-5,1}}{9} = \frac{10^{-3,6}}{9} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'hypothèse est bien vérifiée. Il était légitime de la proposer, puisque les ions fluorure sont ajoutés en grand excès par rapport aux autres ions,

3. Les complexes dans le modèle du champ cristallin

I.C.3.1. Il y a 5 orbitales atomiques d . Ce sont des orbitales orientées. Il faut donc représenter les 3 axes (Ox, Oy, Oz) du repère.



I.C.3.2. Dans la théorie du champ cristallin, les ligands sont assimilés à des charges électrostatiques ponctuelles négatives ou à des dipôles électrostatiques. A l'état d'ion isolé, le cation métallique possède 5 orbitales atomiques d dégénérées.

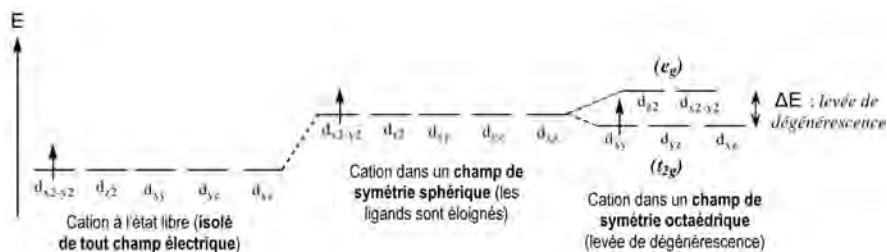
En considérant l'approche progressive des ligands de l'infini vers le métal, dans un premier temps, le cation métallique est plongé dans un champ électrique sphérique qui augmente « en bloc » l'énergie des 5 orbitales d . Aucune des 5 orbitales d n'est stabilisée ou déstabilisée par rapport à une autre. La dégénérescence est donc maintenue (voir schéma ci-après).

En revanche, lorsque les ligands sont assez proches du centre métallique et qu'ils s'organisent selon une géométrie octaédrique, les électrons situés dans les orbitales d du cation central ne subissent pas les mêmes interactions électrons-ligand. Les orbitales d du

métal ne sont plus équivalentes vis-à-vis des 6 ligands et se séparent alors en 2 groupes distincts (levée de dégénérescence des orbitales $d \rightarrow$ voir schéma ci-après) :

■ **1^{er} groupe** (symétrie e_g) : Il est constitué des orbitales d qui pointent dans la direction des ligands et orientées selon les axes cartésiens, la densité électronique est donc maximale sur les axes x , y et z ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}). Les électrons situés dans ces orbitales subissent une interaction coulombienne répulsive importante qui explique l'augmentation de l'énergie des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} (déstabilisation).

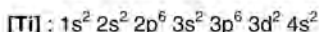
■ **2^{ème} groupe** (symétrie t_{2g}) : Il est constitué des orbitales qui pointent « entre les ligands », c'est-à-dire les 3 orbitales équivalentes d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} . Contrairement aux $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , ces 3 orbitales sont stabilisées et leurs énergies sont abaissées (stabilisation expliquée par la conservation de l'énergie du système).



I.C.3.3.a. Configurations électroniques dans l'état fondamental :

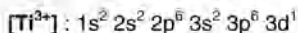
■ du titane Ti isolé :

Le titane possède 22 protons ($Z = 22$). Etant électriquement neutre, l'atome de titane possède 22 électrons dans le cortège électronique. La configuration électronique de cet atome est donc :

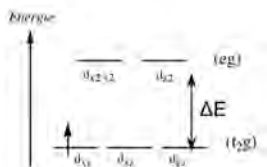


■ de l'ion titane(III) Ti^{3+} isolé :

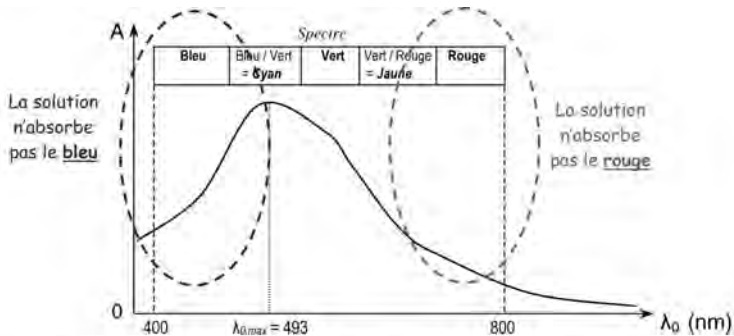
L'ion Ti^{3+} possède, dans son noyau, 22 protons ($Z = 22$). Par contre, il possède seulement 19 électrons dans le cortège électronique puisqu'il a perdu 3 électrons par rapport à l'atome de titane. La configuration électronique de l'ion titane (III) est donc :



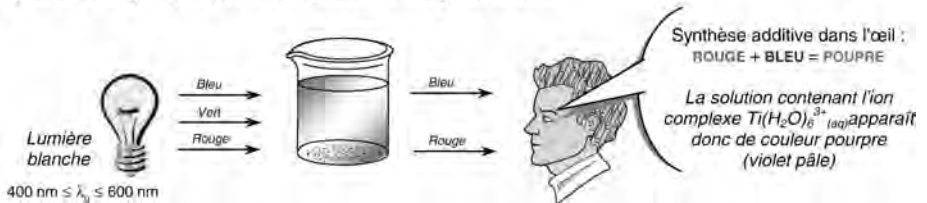
I.C.3.3.b. La configuration électronique du complexe $Ti(H_2O)_6^{3+}$ dans l'état fondamental s'obtient en plaçant l'unique électron situé dans les orbitales d (voir I.C.3.3.a.) dans une des trois orbitales de plus basse énergie t_{2g} . On peut donc écrire pour l'état fondamental : $(t_{2g})^1 (e_g)^0$



I.C.3.3.c. Le spectre d'absorption de ce complexe en solution aqueuse présente une bande large dont le maximum d'absorption est obtenu pour l'abscisse $\lambda_{0,max} = 493 \text{ nm}$.

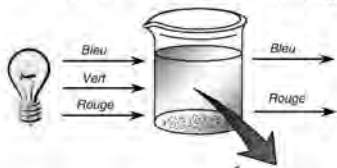


Eclairée en lumière blanche, cette solution absorbe les radiations monochromatiques dont la longueur d'onde dans le vide est centrée autour de 493 nm (bande large) : elle absorbe donc le vert (et donc toutes les couleurs qui contiennent une certaine proportion de vert : jaune, orange, cyan) et laisse passer le rouge et le bleu.



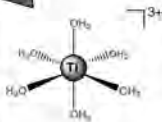
Sur la rétine, il y a une « *synthèse additive* » des rayons lumineux transmis par la solution : le rouge et le bleu donne du violet (pourpre).

Comment expliquer que la solution colorée (pourpre) absorbe les radiations caractérisées par une longueur d'onde dans le vide voisine de 493 nm ?

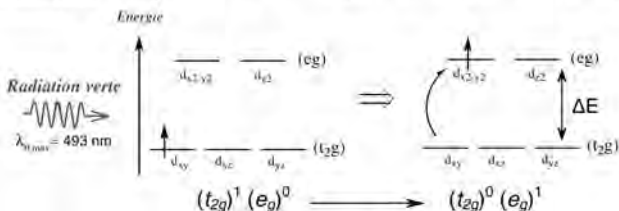


La couleur de la solution dépend de la nature de ses constituants car c'est l'ion complexe $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ qui absorbe la radiation lumineuse verte transportant l'énergie E.

L'un des constituants de la solution, l'ion complexe $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ de géométrie octaédrique, est responsable de l'absorption sélective de certaines radiations lumineuses.



Cette absorption d'énergie se traduit par une transition de l'unique électron situé dans une orbitale d de symétrie t_{2g} vers une orbitale d, d'énergie plus élevée, de symétrie e_g . On parle de transition électronique d-d.



L'écart énergétique, noté ΔE , entre les orbitales de symétrie t_{2g} et e_g se déduit de l'analyse du spectre d'absorption et correspond à l'énergie nécessaire pour réaliser la transition $d-d$. On sait que le complexe étudié présente un maximum d'absorption vers $\lambda_{0,max} = 493 \text{ nm}$ (vert), ce qui signifie que l'énergie de la radiation verte absorbée ($E = \frac{h.c}{\lambda_{0,max}}$) correspond exactement à l'écart énergétique entre les orbitales de symétrie t_{2g} et e_g . Ainsi, on peut écrire :

$$E = \Delta E$$

Energie transportée
par la radiation verte
Ecart énergétique entre
les orbitales de symétrie
 t_{2g} et e_g

On a alors $E = \Delta E = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda_{0,max}}$

A.N. : $\Delta E = 6,63.10^{-34} \times \frac{3.10^8}{493.10^{-9}} = 4,034.10^{-19} \text{ J}$ soit en électron-volt, $\Delta E = 2,52 \text{ eV}$.

4. Le rhodium

I.C.4.1. Le métal non platinoïde se trouvant à l'état natif dans le minerai est l'or.

I.C.4.2. Types de minerais :

► **Oxydes.**

Exemple : *la bauxite, minerai d'aluminium, contenant de l'alumine Al_2O_3*

► **Sulfures.**

Exemple : *la galène, minerai de plomb, contenant du sulfure de plomb PbS*

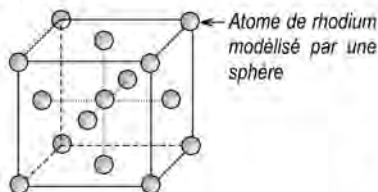
► **Carbonates.**

Exemple : *la magnésite, minerai de magnésium, contenant du carbonate de magnésium.*

I.C.4.3. Le rhodium est un des métaux constituant le catalyseur des pots catalytiques équipant les automobiles (année de première mise en circulation supérieure à 1993), il est déposé sous forme très divisée sur des alvéoles présentes dans le pot. Les gaz de combustion émis par le moteur (CO , NO_x ...) sont transformés en gaz moins toxiques (N_2 , CO_2 ...).



I.C.4.4.a.



Le rhodium cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (modèle éclaté de la maille représenté ci-contre). La coordinence est le nombre de plus proches voisins d'un atome dans le réseau cristallin.

Coordinence : $[Rh] = 12$

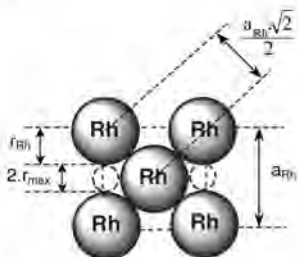
I.C.4.4.b. Masse volumique :

► Nombre d'atomes de rhodium par maille : $Z = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$;

► Masse volumique ρ : $\rho = \frac{Z M_{Rh}}{N_A a_{Rh}^3}$,

A.N. : $\rho = \frac{4 \times 102,9 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (380 \cdot 10^{-12})^3} = 12\,460 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

I.C.4.4.c. Les sites octaédriques sont situés sur les milieux des arêtes et le centre du cube.



On écrit la condition de tangence le long d'une arête du cube :

$$2 r_{max} + 2 r_{Rh} = a_{Rh}$$

Or, la condition de tangence le long de la diagonale d'une face du cube conduit à la relation :

$$4 r_{Rh} = a_{Rh} \sqrt{2}$$

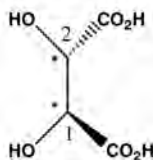
D'où : $r_{max} = \frac{a_{Rh}}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right) = \frac{(2 - \sqrt{2})}{4} a_{Rh}$

A.N. : $r_{max} = 55,7 \text{ pm}$.

D. L'HYDROGENATION ASYMETRIQUE

1. Synthèse d'un ligand diphosphine chiral

I.D.1.1. La molécule d'acide tartrique représentée n'est pas de configuration (R, R).

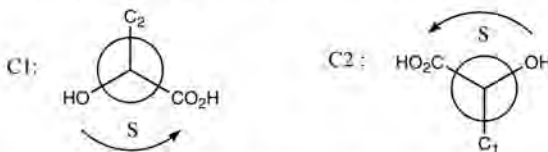


Classement, par ordre de priorité, des substituants selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog :

► sur C_1 : $OH > CO_2H > C_2 > H$

► sur C_2 : $OH > CO_2H > C_1 > H$

On regarde dans la direction de la liaison CH (avec H qui fuit) le sens dans lequel on tourne pour passer du substituant le plus prioritaire au moins prioritaire.

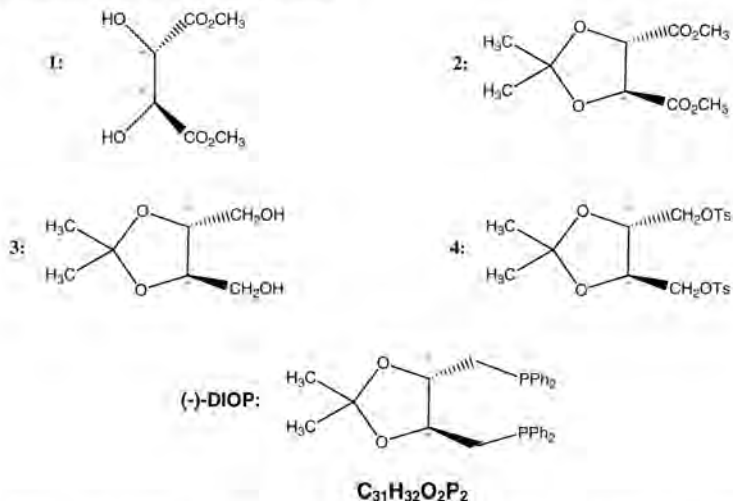


La molécule d'acide tartrique représentée est de configuration (S, S).

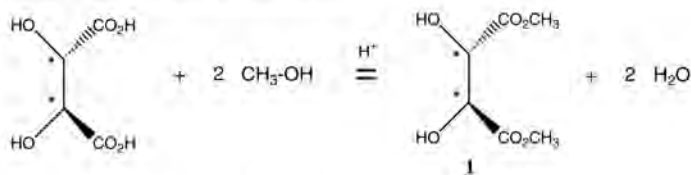
I.D.1.2. Signification du (-) dans (-)-DIOP

Le signe (-) signifie lévogyre, qui fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée vers la gauche.

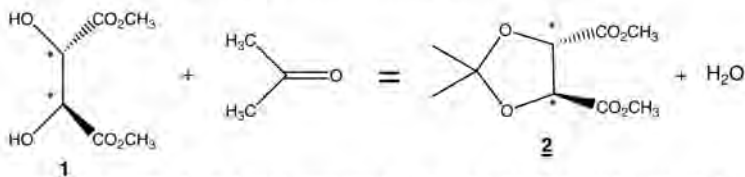
Autre notation : $\bar{1}$

I.D.1.3. Structures de 1, 2, 3, 4 et (-)-DIOP

I.D.1.4. Il s'agit de la réaction d'un diacide carboxylique avec un alcool sous catalyse acide. C'est donc une réaction d'estérification.



I.D.1.5. La synthèse 1 → 2 est une réaction d'acétalisation.

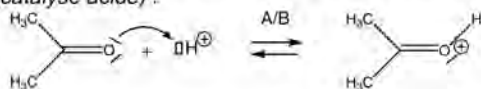


Les fonctions hydroxyle du diol sont remplacées par une fonction acétal (étape 1 → 2). La fonction acétal peut se définir comme un groupe protecteur des diols. Une telle protection masque la réactivité « diol » de la molécule et permet d'effectuer des réactions à d'autres endroits (sur des groupements moins réactifs que les diols) de la molécule

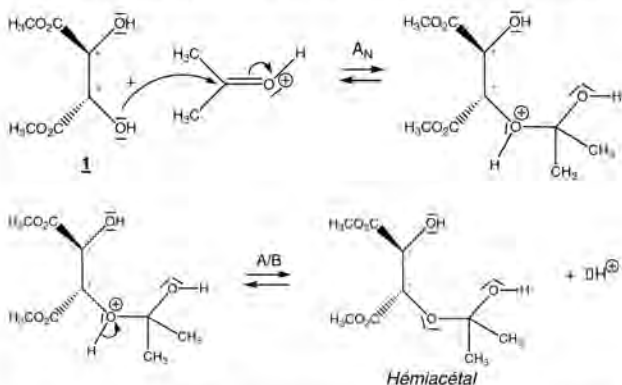
polyfonctionnelle sans qu'il y ait des interférences. Les acétals sont stables en milieu basique, mais facilement transformés en milieu acide. On peut donc déprotéger la fonction -OH en réalisant une hydrolyse acido-catalysée de la fonction acétal. On allonge alors la synthèse de deux étapes supplémentaires, ce qui demande des réactions de protection et de déprotection d'un excellent rendement pour ne pas diminuer le rendement global de la synthèse. Ces deux réactions doivent être réalisées dans des conditions douces pour ne pas dégrader la molécule que l'on souhaite synthétiser.

■ Mécanisme réactionnel justifiant, à l'échelle microscopique, le passage **1** → **2** :

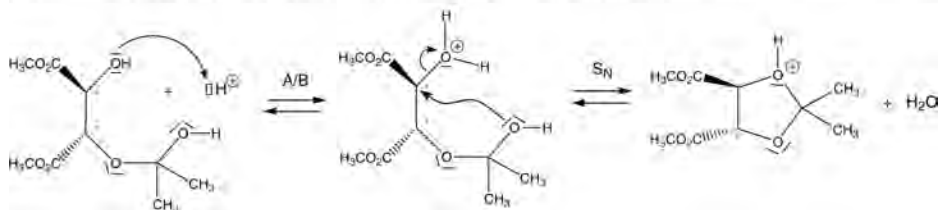
La protonation de l'oxygène de la fonction C=O exalte le caractère électrophile de la fonction carbonyle (catalyse acide) :



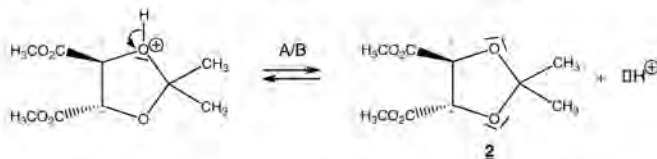
On a alors addition nucléophile (A_N) d'une fonction alcool de la molécule **1** sur le groupe carbonyle C=O de la propanone, formant un hémiacétal après déprotonation :



L'hémiacétal formé possède une fonction alcool qui est immédiatement protonnée en milieu acide. Le groupement H_2O , qui est un très bon groupement partant (nucléofuge), quitte la molécule lors d'une substitution nucléophile intramoléculaire.



La molécule **2** est obtenue après un équilibre acido-basique (régénération du catalyseur):



I.D.1.6. Le groupement HO⁻ est un mauvais groupe partant ou nucléofuge. Afin de former la (-)-DIOP, on transforme l'alcool **3** en tosylate **4** selon une réaction de substitution nucléophile avec TsCl dans la pyridine car TsO⁻ (issu de **4**) est un meilleur nucléofuge que HO⁻ (issu de **3**).

2. Etude cinétique de l'étape énantiosélective dans la synthèse du (-)-menthol

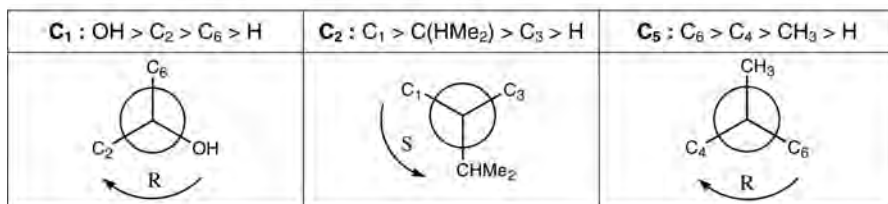
I.D.2.1. Le nom du menthol en nomenclature officielle est le 2-isopropyl-5-méthylcyclohexan-1-ol.

I.D.2.2. Stéréochimie du menthol

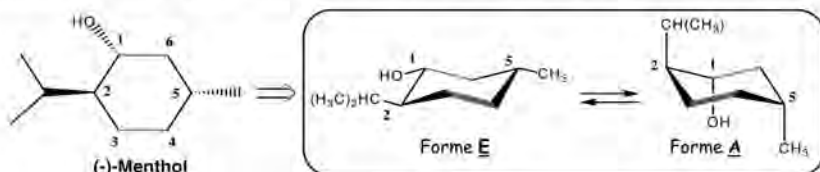
I.D.2.2.a. Le menthol possède 3 atomes de carbone asymétriques, ne possède ni plan, ni centre de symétrie : il existe donc $2^3 = 8$ stéréoisomères de configuration pour le menthol.

I.D.2.2.b. Les atomes de carbone asymétriques sont les atomes C₁, C₂ et C₅. Pour déterminer le descripteur stéréochimique, on procède selon la méthode habituelle.

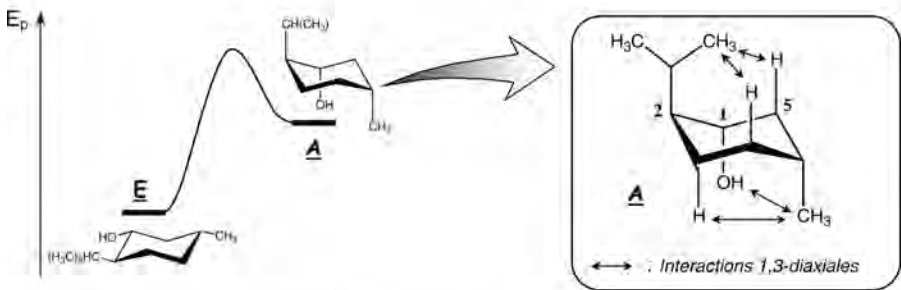
Classement des substituants, puis sens de rotation :



I.D.2.2.c. La forme la plus stable est la forme chaise : il en existe deux (nommées **E** et **A**)!

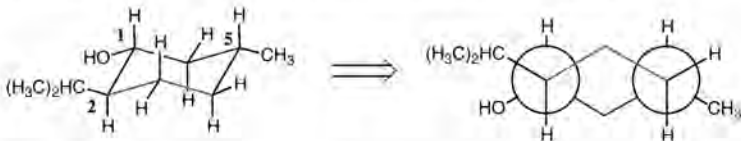


Quelle est la forme chaise la plus stable ?



La forme **A** possède une énergie potentielle plus importante que la forme **E** car il y a de nombreuses interactions 1,3-diaxiales (voir schéma). La forme la plus stable est donc la forme **E**. Les substituents $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ sont donc en position équatoriale.

I.D.2.2.d. Représentation de Newman (selon les liaisons C_1-C_2 et C_4-C_5):



I.D.2.3. Etude cinétique de l'étape-clé.

I.D.2.3.a. On peut imaginer que le complexe **{BK}** est un intermédiaire réactionnel très réactif, qu'il se forme lentement, qu'il est consommé rapidement et qu'il est toujours présent en petite quantité dans le milieu.

I.D.2.3.b. L'équation de conservation de la matière pour le catalyseur **K** s'écrit :

$$[\text{K}]_0 = [\text{BK}] + [\text{K}]$$

I.D.2.3.c. Expression de la concentration en complexe **{BK}** :

L'application de l'AEQS au complexe **{BK}** donne $\frac{d[\text{BK}]}{dt} = 0$ et $\frac{d[\text{BK}]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = 0$

$$\Leftrightarrow k_1 [\text{B}] [\text{K}] = (k_{-1} + k_2) [\text{BK}] \quad (\text{avec } v_1 = k_1 [\text{B}] [\text{K}] ; v_{-1} = k_{-1} [\text{BK}] ; v_2 = k_2 [\text{BK}])$$

Or, d'après l'équation de conservation de la matière : $[\text{K}] = [\text{K}]_0 - [\text{BK}]$

$$\text{D'où : } k_1 [\text{B}] \cdot [\text{K}]_0 = [\text{BK}] \cdot (k_{-1} + k_2 + k_1 [\text{B}])$$

$$\text{et } [\text{BK}] = \frac{k_1 [\text{B}] [\text{K}]_0}{k_{-1} + k_2 + k_1 [\text{B}]}$$

I.D.2.3.d. La vitesse v de formation de **C** s'écrit :

$$v = \frac{d[\text{C}]}{dt} = k_2 [\text{BK}] = \frac{k_2 k_1 [\text{B}] [\text{K}]_0}{k_{-1} + k_2 + k_1 [\text{B}]} = \frac{k_2 [\text{B}] [\text{K}]_0}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [\text{B}]} = \frac{V_m \cdot [\text{B}]}{K_m + [\text{B}]}$$

de la forme demandée, avec :

$$V_m = k_2 [K]_0 \quad \text{et} \quad K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

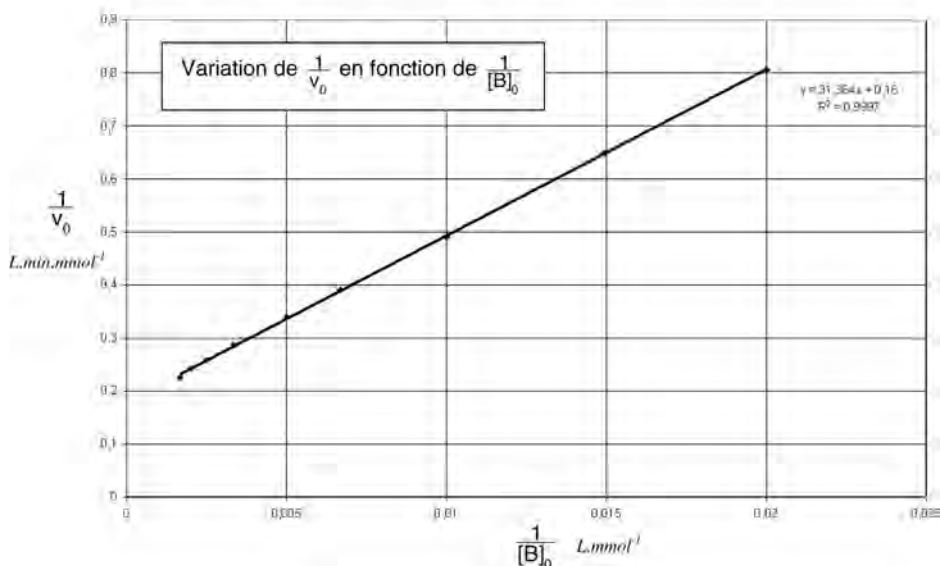
I.D.2.3.e. On linéarise l'expression précédente $\frac{1}{v} = \frac{1}{v_m} + \frac{K_m}{v_m} \times \frac{1}{[B]}$, soit, en vitesse initiale :

$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_m} + \frac{K_m}{v_m} \times \frac{1}{[B]_0}$. En représentant graphiquement $\frac{1}{v_0} = f\left(\frac{1}{[B]_0}\right)$ (voir graphique ci-après), on constate que les points expérimentaux décrivent une droite de pente $\frac{K_m}{v_m} = 31,364 \text{ min}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{v_m} = 0,18 \text{ L.min.mmol}^{-1}$ (coefficient de corrélation de 0,9998).

On en déduit :

► $V_m = 5,56 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} = 5,56.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

► $K_m = 174 \text{ mmol.L}^{-1} = 1,74.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$



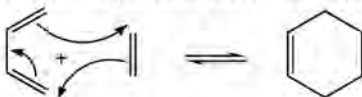
PARTIE II : SYNTHÈSE TOTALE ET PRIX NOBEL

A. ÉTUDE DE L'ÉTAPE 1 : RÉACTION DE DIELS-ALDER

II.A.1. En chauffant un mélange gazeux de buta-1,3-diène et d'éthène on obtient le cyclohexène dont la formule est :



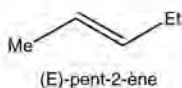
Le mécanisme de cette réaction ne présente aucun intermédiaire réactionnel :



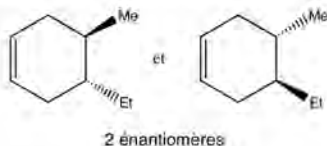
La réaction de cycloaddition $C_4H_6(g) + C_2H_4(g) = C_6H_{10}(g)$ se fait avec diminution de la quantité de matière de gaz.

Une augmentation de la pression à température constante entraînera un déplacement de l'équilibre dans le sens de la diminution de la quantité de matière de gaz, c'est-à-dire dans le sens de la formation du cycle.

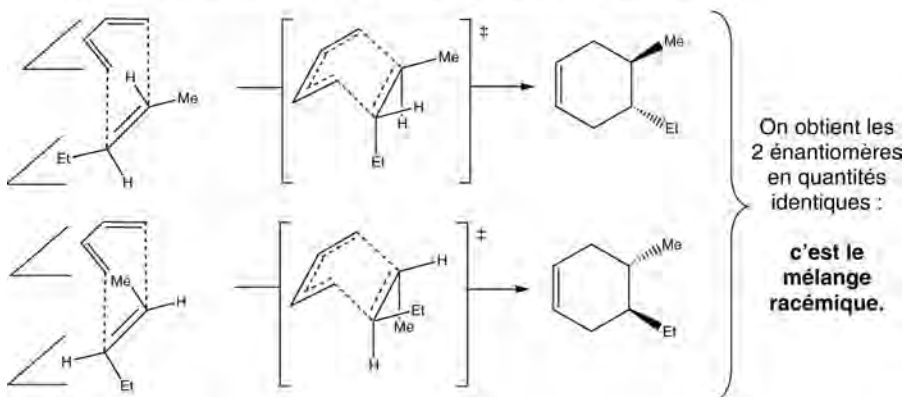
II.A.2.a. Produits obtenus lors de l'addition du buta-1,3-diène sur le (E)-pent-2-ène :



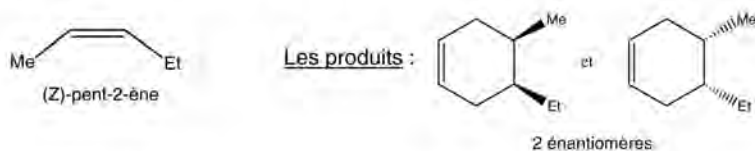
Les produits :



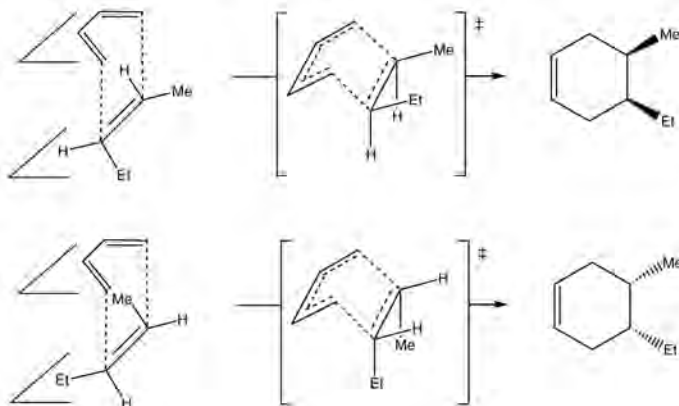
Mécanisme de la réaction qui explique la formation du racémique :



II.A.2.b. Produits obtenus lors de l'addition du buta-1,3-diène sur le (Z)-pent-2-ène :



Mécanisme de la réaction qui explique la formation des produits :

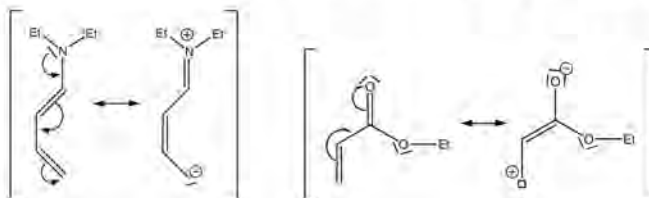


II.A.2.c. Les couples d'énantiomères obtenus sont des diastéréoisomères. Une telle réaction est qualifiée de **stéréospécifique**.

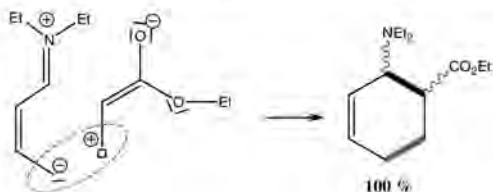
II.A.3.a. Effets électroniques :

- ▶ Groupement $-\text{NEt}_2$: inductif attracteur ; mésomère donneur
- ▶ Groupement $-\text{CO}_2\text{Et}$: inductif attracteur ; mésomère attracteur

II.A.3.b. Forme mésomère chargée la plus représentative pour le diène et l'alcène :



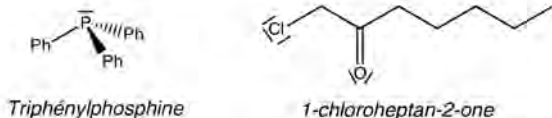
La régiosélectivité peut s'expliquer par le fait que la liaison σ va s'établir entre les atomes de carbone présentant des charges partielles de signe opposé.



B. ETUDE DE L'ETAPE 2 : REACTION DE WITTIG

1. Etude de la triphénylphosphine

II.B.1.1. Le composé (4) est obtenu par une réaction de substitution nucléophile entre la triphénylphosphine PPh_3 et la 1-chloroheptan-2-one.



II.B.1.2.a. Le symbole est accompagné de la notation « Xn ». Il signifie que la triphénylphosphine est nocive.

II.B.1.2.b. La lettre *R* renvoie à une ou plusieurs phrases de risque ; la lettre *S* à une ou plusieurs phrases de sécurité conformes à la législation de la communauté économique européenne.

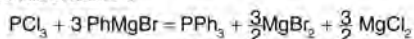
Dans le cas de la triphénylphosphine, on a :

- ▶ **R : 22-43** : Nocif en cas d'ingestion ; peut entraîner une sensibilisation par contact de la peau.
- ▶ **S : 26-36-61** : En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste ; porter un vêtement de protection approprié ; éviter le rejet dans l'environnement.

II.B.1.2.c. Les précautions à respecter doivent prendre en compte les indications portées sur l'étiquette du produit chimique :

- *manipuler sous une hotte ventilée* ;
- *utiliser une blouse de protection* ;
- *porter des gants de protection adaptés* ;
- *porter une paire de lunettes de protection* ;
- *les déchets doivent être récupérés dans des bidons adaptés et traités. En aucun cas ils ne doivent être jetés dans l'évier du laboratoire de chimie.*

II.B.1.3. Equation bilan de la réaction permettant la préparation de la triphénylphosphine au laboratoire :



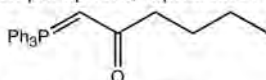
II.B.1.4.

► **Intérêt de la recristallisation:** *purification.*

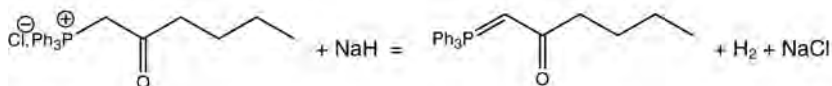
► **Principe de la recristallisation :** On dissout à chaud le produit à purifier, dans un minimum de solvant, choisi judicieusement : mauvais solvant à froid du produit à purifier ; puis on le laisse revenir lentement à température ambiante : le produit purifié cristallise peu à peu puisqu'on était en limite de solubilité (solution saturée à chaud). Les impuretés, nécessairement présentes en petites quantités, restent en solution, même à froid (elles n'ont pas atteint leur limite de solubilité). Une filtration permet de récupérer un composé purifié par rapport à son état initial (avant recristallisation) puisque les impuretés qu'il contenait se retrouvent dans le filtrat.

2. Passage aux alcènes

II.B.2.1. Le produit obtenu lors de l'addition de l'hydruide de sodium (base forte) sur le composé (4) est un ylure de phosphore, représenté ici sous la forme ylène.

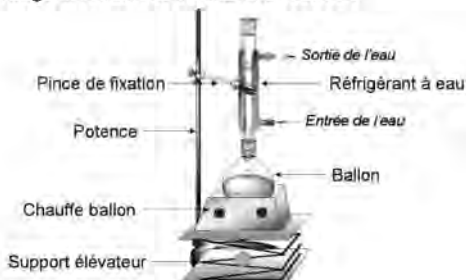


Le bilan ajusté de cette réaction acido-basique est :



II.B.2.2. Le montage à reflux permet d'augmenter la vitesse d'une réaction chimique (par augmentation de la température) sans perte de matière (les vapeurs émises sont condensées dans le réfrigérant). L'augmentation de température permet aussi d'augmenter la solubilité des réactifs dans le solvant utilisé voire de travailler sous contrôle thermodynamique.

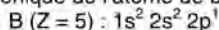
Le schéma du montage à reflux est donné ci-dessous :



C. ETUDE DE L'ETAPE 3 : REDUCTION DES CARBONYLES PAR NaBH_4

1. Le bore et les composés borés

II.C.1.1. La configuration électronique de l'atome de bore à l'état fondamental est

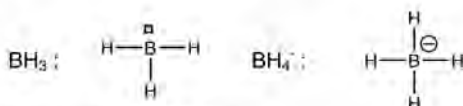


Les *électrons de cœur* sont les deux électrons de l'orbitale atomique 1s. Ce sont les électrons qui appartiennent à une couche complètement remplie.

Les *électrons de valence* sont les deux électrons de l'orbitale 2s et l'électron de l'orbitale 2p. Ce sont les électrons qui appartiennent à la couche de nombre quantique n maximal, en cours de remplissage, ici la couche n = 2.

II.C.1.2. Le bore appartient à la 2^{ème} ligne ou période (car n = 2) et à la 13^{ème} colonne ou groupe. La classification périodique de Mendeleiev date environ de 1869.

II.C.1.3. Les formules de Lewis des espèces BH_3 et BH_4^- sont :



Géométrie selon la méthode V.S.E.P.R. :

► BH_3 :

type VSEPR AX_3E_0 ; molécule triangulaire plane, avec angles HBH égaux à 120° .

► BH_4^- :

type VSEPR AX_4E_0 ; ion tétraédrique, avec angles HBH égaux à $109,5^\circ$.



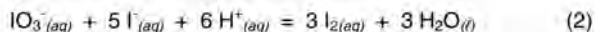
2. Dosage de NaBH_4 par oxydo-réduction

II.C.2.1. Il s'agit d'un dosage indirect (en retour).

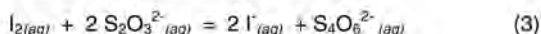
II.C.2.2. On utilise de l'empois d'amidon pour repérer l'équivalence de manière plus précise. Une solution de diiode est bleue en présence d'empois d'amidon. À l'équivalence, quand le diiode a été transformé en iodure, la solution devient incolore.

II.C.2.3.

■ Equation de la réaction (2) entre $\text{IO}_3^-_{(aq)}$ et $\text{I}^-_{(aq)}$ en milieu acide :



■ Equation de la réaction (3) entre $I_{2(aq)}$ et $S_2O_3^{2-}(aq)$:



■ Montrons que la réaction (2) est totale :

La réaction (2) est une combinaison linéaire des demi-équations électroniques associées aux 2 couples redox $IO_3^-/I_{2(aq)}$ et $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$ de potentiels standard respectifs $E^{\circ}_1 = 1,19 \text{ V}$ et $E^{\circ}_2 = 0,62 \text{ V}$. Le nombre d'électrons échangés est égal à 5. On a donc :

$$\Delta_r G_2^{\circ} = -5 F \cdot E_1^{\circ} + 5 F \cdot E_2^{\circ} = 5 F \cdot (E_2^{\circ} - E_1^{\circ}) = -R \cdot T \cdot \ln K_2^{\circ}$$

soit en utilisant la relation $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,060 \log(x)$:

$$\log K_2^{\circ} = \frac{5 (E_1^{\circ} - E_2^{\circ})}{0,06}$$

A.N: $\log K_2^{\circ} = 10^{47,5} \Leftrightarrow K_2^{\circ} = 3,2 \cdot 10^{47}$

$K_2^{\circ} \gg 1$: la réaction (2) peut être considérée comme quasi totale.

■ Montrons que la réaction (3) est totale :

La réaction (3) est une combinaison linéaire des demi-équations électroniques associées aux 2 couples redox $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$ et $S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)$ de potentiels standard respectifs $E^{\circ}_2 = 0,62 \text{ V}$ et $E^{\circ}_3 = 0,09 \text{ V}$. Le nombre d'électrons échangés est égal à 2. On a donc :

$$\Delta_r G_3^{\circ} = -2 F \cdot E_2^{\circ} + 2 F \cdot E_3^{\circ} = 2 F \cdot (E_3^{\circ} - E_2^{\circ}) = -R \cdot T \cdot \ln K_3^{\circ}$$

soit en utilisant la relation $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,060 \log(x)$:

$$\log K_3^{\circ} = \frac{2 (E_2^{\circ} - E_3^{\circ})}{0,06}$$

A.N: $\log K_3^{\circ} = 10^{17,7} \Leftrightarrow K_3^{\circ} = 4,6 \cdot 10^{17}$

$K_3^{\circ} \gg 1$: la réaction (3) peut être considérée comme quasi totale.

II.C.2.4. Lors du dosage du diiode par les ions thiosulfate, on peut écrire qu'à l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation de réaction (3). On a donc la relation suivante :

$$\left(n_{I_2} \right)_{\text{forme}} = \frac{\left(n_{S_2O_3^{2-}} \right)_{\text{versé}}}{2}$$

Le diiode formé selon (2) permet de remonter à la quantité d'ions iodate dans le prélèvement de volume V_S .

Le bilan molaire conduit alors à :

$$\left(n_{IO_3^-} \right) = \frac{\left(n_{I_2} \right)_{\text{forme}}}{3}$$

La quantité de matière totale d'ions iodate restant dans la solution S après la réaction (1) s'exprime alors ainsi :

$$\left(n_{\text{IO}_3}\right)_{\text{rest}} = 10 \frac{\left(n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}\right)_{\text{versé}}}{6} = \frac{5 \cdot C_{\text{thio}} \cdot V_E}{3}$$

II.C.2.5. Quantité de matière d'ions borohydrure présents initialement dans la solution S. D'après l'équation de la réaction (1), on peut écrire :

$$\frac{\left(n_{\text{BH}_4}\right)_{\text{init}}}{3} = \frac{\left(n_{\text{IO}_3}\right)_{\text{réagi}}}{4}$$

Or : $\left(n_{\text{IO}_3}\right)_{\text{réagi}} = \left(n_{\text{IO}_3}\right)_{\text{init}} - \left(n_{\text{IO}_3}\right)_{\text{rest}}$ avec : $\left(n_{\text{IO}_3}\right)_{\text{init}} = \frac{m_1}{M(\text{KIO}_3)}$

Donc : $\left(n_{\text{BH}_4}\right)_{\text{init}} = \frac{3 \left(\left(n_{\text{IO}_3}\right)_{\text{init}} - \left(n_{\text{IO}_3}\right)_{\text{rest}} \right)}{4}$

A.N. : $\left(n_{\text{IO}_3}\right)_{\text{init}} = \frac{2,14}{214,01} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et $\left(n_{\text{IO}_3}\right)_{\text{rest}} = \frac{5 \times 0,100 \times 17,9 \cdot 10^{-3}}{3} = 2,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

D'où : $\left(n_{\text{BH}_4}\right)_{\text{init}} = \frac{3 (1,00 \cdot 10^{-2} - 2,98 \cdot 10^{-3})}{4} = 5,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

■ Degré de pureté du borohydrure de sodium commercial, noté p :

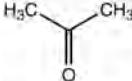
$$p = \frac{\left(m_{\text{NaBH}_4}\right)_{\text{effective}}}{\left(m_{\text{NaBH}_4}\right)_{\text{pesée}}} \times 100 = \frac{\left(n_{\text{BH}_4}\right)_{\text{init}} \times M(\text{NaBH}_4)}{m_2} \times 100$$

A.N. : $p = \frac{5,26 \cdot 10^{-3} \times 37,82}{0,200} \times 100 = 99,5\%$

3. Réduction de l'acétone par NaBH₄

II.C.3.1. Propriétés spectroscopiques de l'acétone

II.C.3.1.a. Schéma du spectre RMN ¹H de l'acétone :

 La molécule d'acétone possède 6 atomes d'hydrogène équivalents. Il n'y a pas de couplage entre eux. On aura donc un singulet à δ = 2,09 ppm.

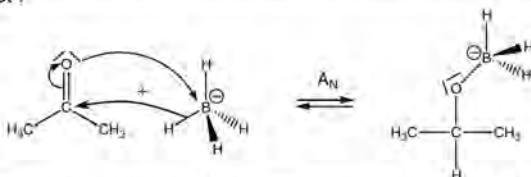
Ces atomes d'hydrogène sont déblindés, car ils sont portés par un atome de carbone en α d'un groupement carbonyle électroattracteur.



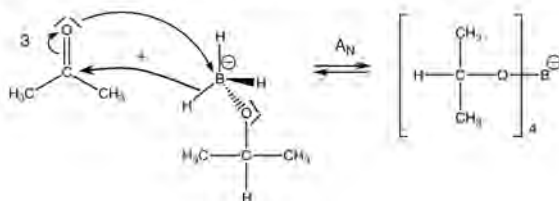
II.C.3.1.b. A $\sigma = 1700 \text{ cm}^{-1}$, on observe la vibration d'élongation de la double liaison carbone-oxygène du groupement carbonyle.

II.C.3.2. Réduction de l'acétone

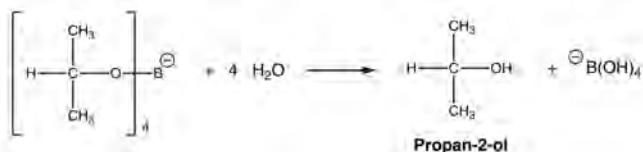
II.C.3.2.a. L'ion tétrahydroborate (BH_4^-) est considéré comme un donneur d'ion H^- (nucléophile). Le mécanisme réactionnel de la réduction, dans un solvant protique, de l'acétone est :



L'ion formé possède 3 liaisons B-H susceptibles de « fournir » à nouveau l'ion hydruure. L'étape précédente peut donc a priori se réaliser encore 3 fois.



La réaction se faisant en milieu protique $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, la solvolyse (ici, l'hydrolyse) permet l'obtention du propan-2-ol.



II.C.3.2.b. On remarque sur le spectre IR du propan-2-ol, les points suivants :

■ **Disparition de la bande à 1700 cm^{-1}** : il n'y a plus de groupement carbonyle dans le produit de réduction.

■ **Apparition d'un bande large à 3350 cm^{-1}** : il s'agit de la vibration d'élongation d'une liaison O-H (O-H lié par liaison hydrogène intermoléculaire).

Le spectre obtenu est bien compatible avec le résultat attendu pour la réduction de l'acétone par le borohydrure de sodium.



Solution proposée par **Michèle BROST**

Professeur agrégé de chimie

Université Paul Sabatier - Toulouse III

Académie de Toulouse

et **Cédric MICHEL**

Professeur agrégé de chimie

Lycée polyvalent Newton - ENREA

92110 Clichy-la-Garenne

Académie de Versailles

c.l.michel@wanadoo.fr

Le directeur de la publication : Micheline IZBICKI

Réalisation : Union des professeurs de physique et de chimie

Imprimé en France par SPEI - 54425 Pulnoy

Numéro commission paritaire : 0110 G 85898 - Dépôt légal : 1^{er} trimestre 2010