

# Bulletin de l'Union des Physiciens

Association de professeurs de Physique et de Chimie

## AVERTISSEMENT AUX LECTEURS

*Nous avons décidé, pour l'impression de ce bulletin, de respecter les normes de la typographie nouvelle et de noter les grandeurs vectorielles en caractères gras sans les surmonter de flèches. Ces normes ont surtout comme intérêt de simplifier la tâche de composition.*

Ph. FLEURY.

## Concours Général 1981

### COMPOSITION DE SCIENCES PHYSIQUES

(Classes terminales C, D et E)

(Durée : 6 heures)

*Le candidat est invité à s'assurer qu'il dispose bien de la feuille intercalaire, portant les figures correspondant au texte.*

*Matériel à prévoir : deux feuilles de papier millimétré.*

### DEPLACEMENTS ISOTOPIQUES

L'objet du problème proposé est l'étude du déplacement isotopique ou modification de la longueur d'onde d'une raie donnée pour différents isotopes d'un même élément.

On s'intéresse particulièrement à la série des cinq isotopes pairs stables du krypton :  $^{78}\text{Kr}$ ,  $^{80}\text{Kr}$ ,  $^{82}\text{Kr}$ ,  $^{84}\text{Kr}$  et  $^{86}\text{Kr}$ .

On retrouve une contraction du noyau lorsque le nombre de neutrons s'approche du nombre « magique » 50. C'est un argument en faveur d'un modèle en couches du noyau atomique.

Données pour tout le problème :

$$\epsilon_0 = \frac{1}{36 \pi 10^9} \text{ F. m}^{-1} = \text{permittivité diélectrique du vide ;}$$

$G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$  = constante de gravitation universelle ;

$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  = constante de Planck ;

$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  = vitesse de la lumière dans le vide ;

$e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  = valeur absolue de la charge de l'électron ;

$m = 9 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  = masse de l'électron ;

$M$  = masse du proton = 1836  $m \simeq$  masse du neutron ;

1 nanomètre = 1 nm =  $10^{-9} \text{ m}$  ;

1 angström = 1 Å =  $10^{-10} \text{ m}$  ;

1 électronvolt = 1 eV =  $1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  ;

$Z(\text{H}) = 1$        $Z(\text{He}) = 2$        $Z(\text{Li}) = 3$  ;

$Z(\text{Kr}) = 36$

$$(1 + \varepsilon)^n = 1 + n \varepsilon + \frac{n(n-1)}{2} \varepsilon^2 + 0(\varepsilon^2).$$

## A. ETUDE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

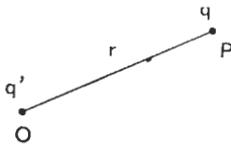
### I. Modèle historique de Bohr

L'atome d'hydrogène est constitué par un proton autour duquel gravite un électron. On admet que cet électron gravite sur une orbite circulaire de rayon  $r$  centrée sur le noyau. Le repère considéré lié au noyau sera supposé galiléen.

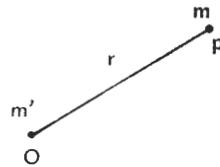
#### 1° Préliminaires.

La force électrostatique de Coulomb exercée par une charge électrique  $q'$  placée en O sur une charge électrique  $q$  ( $q'$  et  $q$  pouvant être négatives ou positives) placée en P et distante de  $r$  (fig. 1 a) a pour expression :

$$\mathbf{F} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{qq'}{r^2} \frac{\mathbf{OP}}{\|\mathbf{OP}\|}.$$



a.



b.

Fig. 1

La force de gravitation universelle exercée par une masse  $m'$  placée en O sur une masse  $m$  placée en P et distante de  $r$  (fig. 1 b) a pour expression :

$$\mathbf{F}' = -G \frac{m m'}{r^2} \frac{\mathbf{OP}}{\|\mathbf{OP}\|}.$$

Montrer quantitativement que la force électrostatique de Coulomb l'emporte très nettement sur la force de gravitation universelle.

2° *Expression de l'énergie totale  $e_t$  de l'électron de l'atome d'hydrogène dans un repère galiléen lié au proton.*

On suppose désormais que l'électron est soumis, de la part du proton, à la seule force électrostatique de Coulomb. On se place en mécanique newtonienne.

a) Donner, en fonction de  $\epsilon_0$ ,  $e$  (valeur absolue de la charge de l'électron),  $m$  (masse de l'électron) et  $r$ , l'expression de la vitesse  $v$  et de l'énergie cinétique  $e_c$  de l'électron sur son orbite.

b) Donner l'expression du travail élémentaire  $dW$  de la force  $\mathbf{F}$  auquel l'électron est soumis de la part du proton lorsqu'il passe d'une orbite de rayon  $r$  à une orbite de rayon  $r + dr$ . En déduire l'expression du travail  $W$  de cette force  $\mathbf{F}$  lorsque le rayon de l'orbite varie de  $r_1$  à  $r_2$ . Montrer que l'opposé de  $W$  ( $-W$ ) est égal à la variation d'une fonction  $e_p(r)$  lorsque  $r$  varie de  $r_1$  à  $r_2$ . Montrer que cette fonction  $e_p$ , énergie potentielle de l'électron dans le champ électrostatique du noyau, est définie à une constante arbitraire près. Quelle valeur doit-on donner à cette constante pour que l'énergie potentielle de l'atome d'hydrogène soit nulle lorsque l'électron est infiniment éloigné du noyau? C'est cette valeur que l'on utilisera désormais. Généralisant les résultats obtenus dans ce paragraphe, on admettra par la suite que l'énergie potentielle d'interaction entre deux charges  $q$  et  $q'$  distantes de  $r$  est :

$$e_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qq'}{r}$$

c) Donner l'expression de l'énergie totale  $e_t = e_c + e_p$  de l'atome en fonction de  $\epsilon_0$ ,  $e$  et  $r$ . Quelle est l'allure de la courbe qui traduit les variations de la fonction  $r \rightarrow e_t$ ? Cette courbe admet-elle un minimum?

3° *Hypothèse de Bohr pour la description d'un modèle d'atome.*

a) La longueur d'onde de L. de Broglie  $\lambda_e$  associée à l'électron est :  $\lambda_e = \frac{h}{p}$  si  $p$  est le module de sa quantité de mouvement et

$h$  la constante de Planck. Donner  $\lambda_e$  en fonction de  $h$ ,  $m$  et  $e_c$ .

b) Le postulat fondamental de Bohr quantifie la longueur  $l$  de l'orbite circulaire décrite par l'électron ;  $l$  ne peut prendre qu'un certain nombre de valeurs :  $l = n\lambda_e$  où  $n$  est un entier positif. En déduire l'expression de  $r$  en fonction de  $n$ ,  $\epsilon_0$ ,  $h$ ,  $m$  et  $e$  ; montrer que  $r$  est quantifié.

c) a) Donner l'expression de l'énergie totale  $e_t$  de l'atome en fonction de  $n$ ,  $\epsilon_0$ ,  $h$ ,  $m$  et  $e$ . Montrer qu'elle est quantifiée. Qu'appelle-t-on état fondamental de l'atome? A quelle valeur du nombre quantique  $n$  correspond-il? Représenter schématiquement les niveaux d'énergie possibles ( $n \leq 5$ ) sur un axe vertical.

$\beta$ ) *Application numérique* : Calculer, dans l'état fondamental de l'atome, l'énergie totale  $e_{t_1}$  en joules puis en eV, le rayon  $r_1$  de l'orbite circulaire, la vitesse  $v_1$  de l'électron sur son orbite et la longueur d'onde de L. de Broglie  $\lambda_{e_1}$  associée à l'électron dans cet état.

Calculer le rapport  $\frac{c}{v_1}$  où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide.

Conclure en ce qui concerne la validité de l'emploi de la mécanique newtonienne dans les questions qui précèdent.

$\gamma$ ) Quelle est, en électronvolts, l'énergie  $e_l$  nécessaire pour ioniser un atome d'hydrogène, celui-ci étant dans son état fondamental ?

d)  $\alpha$ ) Lorsque l'électron passe d'un niveau excité caractérisé par le nombre quantique  $n$  ( $n > 1$ ) que nous appellerons niveau  $n$  à un niveau inférieur  $p$  ( $p < n$ ) (cf. fig. 2), l'énergie libérée est emportée par un photon. Donner l'expression, en fonction de  $\epsilon_0$ ,  $h$ ,  $m$ ,  $e$ ,  $n$ ,  $c$  et  $p$ , de la longueur d'onde  $\lambda$  associée au photon émis.

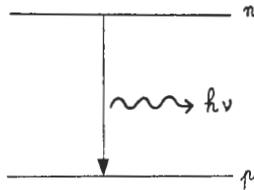


Fig. 2

$\beta$ ) *Application numérique* :  $n = 5$ ,  $p = 2$ . Calculer  $\lambda$  en mètres puis en nanomètres. Cette longueur d'onde fait-elle partie du spectre visible ? Si oui, dans quelle couleur la situez-vous ?

$\gamma$ ) On appelle nombre d'onde  $\sigma$  d'une radiation la grandeur :  $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ . Quelle est l'unité SI de  $\sigma$  ? Montrer que l'on a :

$$\sigma = R_{\infty} \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right), R_{\infty} \text{ étant une constante dont on donnera}$$

l'expression en fonction de  $\epsilon_0$ ,  $h$ ,  $c$ ,  $m$  et  $e$  et que l'on calculera en SI.

## II. Insuffisances du modèle de Bohr

1° Comparer la longueur d'onde de L. de Broglie  $\lambda_{e_1}$  associée à l'électron dans l'état fondamental de l'atome (I.3° a), au rayon  $r_1$  de son orbite dans cet état (I.3° c.  $\beta$ ). Qu'arrive-t-il à un faisceau lumineux lorsqu'il rencontre un diaphragme de dimension comparable à sa longueur d'onde ? Que peut-on dire de la validité de la mécanique classique lorsque  $\lambda_{e_1}$  devient comparable à  $r_1$  ?

2° Si on note  $\Delta r$  une évaluation de la longueur de la partie d'un axe où se trouve une particule (l'électron par exemple) et  $\Delta p$  une

évaluation du domaine où se trouve la projection sur cet axe de sa quantité de mouvement, on montre, en mécanique quantique, que l'on a l'inégalité de Heisenberg :

$$\Delta r \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

a) Calculer  $\Delta p$  minimal puis  $\Delta v$  (grandeur homologue de  $\Delta p$  concernant la vitesse) pour un électron que l'on veut localiser à  $0,1 \text{ \AA}$  près dans un atome d'hydrogène. Comparer la vitesse  $v_1$  de l'électron sur son orbite à  $\Delta v$ . Conclusion ?

b) Pour un électron d'un atome d'hydrogène, calculer  $\Delta r$  pour avoir  $\frac{\Delta v}{v_1} < 1\%$ . Comparer  $\Delta r$  aux dimensions de l'atome d'hydrogène. Conclusion ?

c) Qu'en déduire sur la validité de la mécanique classique à l'échelle de l'atome ? Peut-on décrire un électron sur son orbite comme une particule classique sur sa trajectoire ?

d) En partant de l'énergie totale  $e_i$  de l'électron écrite sous la forme : 
$$e_i(p, r) = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$
 et en admettant que quantiquement la dispersion en énergie  $\Delta e_i$  est donnée en fonction de  $\Delta p$  et  $\Delta r$  par une expression analogue, la contrainte de l'inégalité de Heisenberg permet de minimiser  $\Delta e_i$ . En trouver le minimum. Comparer le minimum obtenu à la valeur  $e_{i,1}$  (I.3° c.β) du modèle de Bohr.

## B. ETUDE DES ATOMES A PLUSIEURS ÉLECTRONS

Un nucléide est représenté par le symbole  ${}^A_Z X$ . Après avoir défini les deux grandeurs A et Z, indiquer la composition de l'atome neutre correspondant. On notera désormais  $m$  pour la masse de l'électron et M pour la masse d'un nucléon,  $M_N$  étant la masse du noyau N.

### I. Premier modèle

1° Dans un premier modèle, un peu simpliste, on suppose la masse du noyau infinie et son volume nul. Expliquer en quoi ce modèle est simpliste.

2° a) Exprimer l'énergie cinétique  $e_{c_i}$  de l'électron  $i$  en fonction de sa quantité de mouvement  $\mathbf{p}_i$  dans un repère lié au noyau. Quelle est l'énergie cinétique totale  $\mathcal{E}_c$  des électrons dans un repère lié au noyau ?

b) Exprimer l'énergie potentielle d'interaction entre un électron  $i$  et le noyau en fonction de la distance  $r_i$  de l'électron  $i$  au noyau. On utilisera l'expression donnée en A.I.2° b). Quelle est l'énergie potentielle totale d'interaction entre le noyau et chacun des électrons ?

c) Exprimer l'énergie potentielle d'interaction entre un électron  $i$  et un électron  $j$  en fonction de la distance mutuelle  $r_{ij}$  de ces

deux électrons. Quelle est l'énergie potentielle totale d'interaction de tous les électrons entre eux (on fera apparaître une somme sur les indices  $i$  et  $j$ ) ?

d) Quelle est l'énergie totale  $\mathcal{E}_-$  de l'atome ?

3° On montre, dans ce modèle, que l'énergie est quantifiée. L'énergie totale  $\mathcal{E}_- n$  d'un niveau repéré par le nombre quantique  $n$  (niveau  $n$ ) peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{E}_- n = - \frac{B}{n^2} \frac{m e^4}{\epsilon_0^2 h^2}.$$

$B$  est un nombre positif sans dimension qui dépend de  $Z$ .

Exprimer le nombre d'onde :  $\sigma^{np} = \frac{1}{\lambda}$  de la transition d'un niveau  $n$  à un niveau  $p$  (transition  $n \rightarrow p$ ) en fonction de  $B$ ,  $m$ ,  $e$ ,  $\epsilon_0$ ,  $h$ ,  $c$ ,  $n$  et  $p$ .

## II. Deuxième modèle

Dans un second modèle plus réaliste, on suppose la masse du noyau  $M_N$  finie mais le noyau toujours ponctuel.

1° a) Exprimer l'énergie cinétique totale  $\mathcal{E}'_c$  du noyau et des électrons de l'atome dans un repère quelconque en fonction de la quantité de mouvement  $\mathbf{p}'_i$  de l'électron  $i$ , la quantité de mouvement  $\mathbf{p}'_N$  du noyau,  $m$  et  $M_N$ .

b) Quelle relation existe-t-il entre la quantité de mouvement  $\mathbf{p}_N$  du noyau dans un repère lié au centre d'inertie de l'atome et les quantités de mouvement  $\mathbf{p}_i$  des électrons dans ce même repère ?

c) Montrer que l'énergie cinétique totale  $\mathcal{E}_c$  des constituants de l'atome dans le repère de son centre d'inertie peut s'écrire :

$$(1) \quad \mathcal{E}_c = \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_i^2}{2} \left( \frac{1}{M_N} + \frac{1}{m} \right) + \frac{1}{M_N} \sum_{i=1}^Z \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^Z \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j$$

La différence entre  $\mathcal{E}_c$  donnée par (1) et  $\mathcal{E}_{c-}$  est à l'origine du phénomène de *déplacement isotopique de masse*  $\Delta_m E$  d'un niveau. La différence entre le premier terme de (1) et  $\mathcal{E}_{c-}$  est à l'origine du déplacement isotopique de Bohr :  $\Delta_B E$ . L'existence du second terme dans (1) est à l'origine du déplacement isotopique supplémentaire  $\Delta_s E$  de sorte que :  $\Delta_m E = \Delta_B E + \Delta_s E$  correspond au déplacement isotopique total de masse d'un niveau.

2° On ne s'intéresse qu'à l'effet de Bohr :  $\Delta_B E$  (premier terme de (1) à la place de  $\mathcal{E}_{c-}$ ).

a) Par rapport au modèle du noyau immobile, montrer que cela revient à substituer à  $m$  la masse réduite  $\mu$  du système définie

par :  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_N} + \frac{1}{m}$  dans l'expression de l'énergie cinétique. Effec-

tuer cette substitution dans  $\mathcal{E}_{\infty n}$ . On obtient ainsi les niveaux  $\mathcal{E}_{B n}$ . Donner l'expression de  $\mathcal{E}_{B n}$  en fonction de  $B, n, \mu, e, \varepsilon_0$  et  $h$ .

b)  $\alpha$ ) Exprimer le déplacement isotopique de Bohr d'un niveau  $n$  :  $\Delta_B E_n = \mathcal{E}_{B n} - \mathcal{E}_{\infty n}$  en fonction de  $\mathcal{E}_{B n}, m$  et  $M_N$ . Quel est le signe de  $\Delta_B E_n$  ?

$\beta$ ) Dans le cas de l'hydrogène, du deutérium, du tritium, des ions  $\text{He}^+$  et  $\text{Li}^{2+}$ , expliquer pourquoi le déplacement isotopique de masse  $\Delta_m E$  se réduit au seul effet de Bohr :  $\Delta_B E$ .

$\gamma$ ) Expliquer pourquoi  $\Delta_B E_n$  ne peut être mesuré expérimentalement même dans ces cas-là.

$\delta$ ) Comment choisir le nombre de masse  $A$  pour que  $\Delta_B E_n$  soit le plus grand possible ?

c)  $\alpha$ ) Quel est l'ordre de grandeur numérique de  $\left| \frac{\Delta_B E_n}{\mathcal{E}_{B n}} \right|$

pour les isotopes  $^1_1\text{H}$ ,  $^{84}_{36}\text{Kr}$  et  $^{200}_{80}\text{Hg}$  ?

$\beta$ ) On note  $\Delta_B E_n(M_i)$  le déplacement isotopique de Bohr d'un niveau  $n$  relatif à un atome dont la masse du noyau est  $M_i$ . Exprimer :  $\Delta_B E_n(M_2) - \Delta_B E_n(M_1)$  en fonction de  $m, M_1, M_2$  et de  $\mathcal{E}_{B n}$  pour l'isotope de masse  $M_1$  ou  $\mathcal{E}_{B n}$  pour l'isotope de masse  $M_2$ . On suppose  $M_2 > M_1$ , quel est le signe de :  $\Delta_B E_n(M_2) - \Delta_B E_n(M_1)$  ?

d)  $\alpha$ ) On s'intéresse maintenant à une transition d'un niveau  $n$  à un niveau  $p$  (transition  $n \rightarrow p$ ). Lorsqu'on passe de l'isotope de masse  $M_1$  à l'isotope de masse  $M_2$ , calculer la variation du nombre d'onde de la transition :  $\Delta_B \sigma_{M_1 \rightarrow M_2}^{n p}$  consécutive au déplacement isotopique de Bohr des niveaux  $n$  et  $p$  en fonction de  $m, M_1, M_2$  et de  $\sigma^{np}(M_1)$  pour l'isotope de masse  $M_1$  ou  $\sigma^{np}(M_2)$  pour l'isotope de masse  $M_2$ . On notera d'ailleurs que  $\sigma^{np}(M_1)$  et  $\sigma^{np}(M_2)$  sont pratiquement égaux.

$\beta$ ) *Application numérique* : on s'intéresse aux cinq isotopes pairs stables du krypton :  $^{78}\text{Kr}, ^{80}\text{Kr}, ^{82}\text{Kr}, ^{84}\text{Kr}, ^{86}\text{Kr}$  et à la transition de longueur d'onde  $\lambda^{np} = 557$  nm. Indiquer le domaine de radiations auquel appartient cette raie et calculer en SI le nombre d'onde correspondant  $\sigma^{np}$ . Calculer, avec une précision compatible avec celle des données pour chacun des quatre couples  $78 \rightarrow 80, 80 \rightarrow 82, 82 \rightarrow 84$  et  $84 \rightarrow 86$  le déplacement isotopique de Bohr du nombre d'onde de la transition :  $\Delta_B \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p}$ .

3° On s'intéresse au déplacement isotopique supplémentaire  $\Delta_s E$  [existence d'un second terme dans (1)].

a) Montrer que l'existence de ce second terme dans (1) introduit un déplacement isotopique supplémentaire d'un niveau :  $\Delta_s E_n$

pouvant se mettre sous la forme :  $\Delta_s E_n = \frac{C_n}{M_N}$ ;  $C_n$  est un facteur électronique.

b) Pour quelles valeurs du nombre de masse  $A$  le terme :  $\Delta_m E_n = \Delta_B E_n + \Delta_s E_n$  est-il important ?

## III. Troisième modèle

Le dernier modèle utilisé ici tient compte d'une masse finie  $M_N$  et d'un volume non nul pour le noyau. On se propose dans cette partie III d'évaluer l'ordre de grandeur de la variation d'énergie d'un niveau due à l'extension finie du noyau ou déplacement isotopique de volume  $\Delta_v E$ .

1° Pour l'atome d'hydrogène dans son état fondamental, on admettra que l'électron est localisé à l'intérieur d'une sphère de rayon  $r_1$  (rayon de l'orbite circulaire de Bohr du A. I. 3° c) centrée au centre du noyau sphérique de rayon  $R_0$ . On supposera la probabilité de présence de l'électron constante dans ce volume.

a) Exprimer, en fonction de  $r_1$  et  $R_0$  la probabilité  $\mathfrak{S}$  pour que l'électron soit à l'intérieur du noyau.

b) Quelle est, en fonction de  $e$ ,  $\epsilon_0$  et  $R_0$ , l'énergie potentielle  $e_p(R_0)$  de l'électron lorsqu'il se trouve à une distance  $R_0$  du centre du noyau ?

c) Le déplacement isotopique de volume d'un niveau d'énergie  $\Delta_v E$  est de l'ordre de grandeur de  $\mathfrak{S} \cdot |e_p(R_0)|$  :

$$\Delta_v E \simeq \mathfrak{S} \cdot |e_p(R_0)|.$$

Mettre  $\Delta_v E$  sous la forme  $T R_0^2$  où  $R_0$  est le rayon du noyau et T un terme que l'on exprimera en fonction de  $r_1$  et  $e_i$ , énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental (A. I. 3° c)  $\gamma$ ).

d) *Application numérique* : Calculer l'ordre de grandeur de  $\frac{\Delta_v E}{e_i}$  ; le comparer à  $\left| \frac{\Delta_B E_n}{\mathcal{E}_{Bn}} \right|$  calculé au B.II. 2° c)  $\alpha$ ) pour  $^1\text{H}$ . On donne :  $R_0 = 1,2 \cdot 10^{-15}$  m.

2° Pour un atome ou un ion issu d'un atome de numéro atomique  $Z$ , ne possédant qu'un seul électron (atome hydrogénoïde), on se propose de rechercher comment l'ordre de grandeur du déplacement isotopique de volume  $\Delta_v E$  varie avec  $Z$ .

a) Montrer qu'en supposant les noyaux sphériques, tous constitués d'une « matière nucléaire » de masse volumique déterminée, on peut rendre compte de la forme de la loi donnant le rayon  $R_N$  d'un noyau de nombre de masse  $A$  :

$$R_N = R_0 A^{1/3}.$$

Dans quelle mesure est-il justifié de considérer que  $R_N$  croît, en gros, comme  $Z^{1/3}$  (hypothèse que l'on retiendra dans la question suivante) ?

b) Justifier la variation en  $\frac{1}{Z}$  de  $r_1$ . Comment la probabilité  $\mathfrak{S}$  de trouver l'électron dans le noyau varie-t-elle avec  $Z$  ?

c) Comment l'énergie potentielle  $e_p(R_N)$  de l'électron lorsqu'il se trouve à une distance  $R_N$  du centre du noyau varie-t-elle avec  $Z$  ? Comment varie  $\mathfrak{S} \cdot |e_p(R_N)|$  (ordre de grandeur du déplacement isotopique de volume  $\Delta_v E$ ) avec  $Z$  ?

3° Le déplacement isotopique absolu d'un niveau d'énergie  $n$  sera :  $\Delta E_n = \Delta_m E_n + \Delta_\nu E_n$ . Selon qu'un noyau est léger ou lourd, des deux termes  $\Delta_m E_n$  et  $\Delta_\nu E_n$ , lequel aura des chances de l'emporter sur l'autre ? Pourquoi ?

On montre que  $\Delta_\nu E_n$  peut se mettre sous la forme :

$$\Delta_\nu E_n = T_n \varphi(N)$$

(expression qui généralise l'expression vue au B. III. 1° c).

$T_n$  est un terme électronique,  $\varphi$  une fonction qui ne dépend que du noyau  $N$ . On utilisera donc par la suite :

$$\Delta E_n = \Delta_B E_n + \frac{C_n}{M_N} + T_n \varphi(N),$$

soit :

$$\Delta E_n = \Delta_B E_n + \Delta_s E_n + \Delta_\nu E_n.$$

### C. ETUDE DU DÉPLACEMENT ISOTOPIQUE

DANS LA SÉRIE DES CINQ ISOTOPES PAIRS STABLES DU KRYPTON :

$^{78}\text{Kr}$ ,  $^{80}\text{Kr}$ ,  $^{82}\text{Kr}$ ,  $^{84}\text{Kr}$ ,  $^{86}\text{Kr}$

Désormais, on appelle déplacement isotopique de Bohr d'une transition  $n \rightarrow p$  pour le couple d'isotopes  $M_i \rightarrow M_j$  :  $\Delta_B \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p}$  la variation du nombre d'onde de la transition  $n \rightarrow p$  lorsqu'on passe de l'isotope  $M_i$  à l'isotope  $M_j$  consécutive au déplacement isotopique de Bohr  $\Delta_B E$  des niveaux  $n$  et  $p$  pour chaque isotope (B. II. 2° c) et d).

De même, le déplacement isotopique supplémentaire d'une transition, soit  $\Delta_s \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p}$ , sera la variation du nombre d'onde de la transition consécutive à  $\Delta_s E$  ;  $\Delta_\nu \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p}$  sera consécutive à  $\Delta_\nu E$ . Au total,  $\Delta \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p}$  sera consécutive à  $\Delta E$ , somme des trois contributions précédentes.

#### I. Mise en évidence de l'effet de volume

1° a) Application numérique : Pour la série des cinq isotopes pairs du krypton, on donne les valeurs expérimentales.

	$\Delta \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p} \text{ (m}^{-1}\text{)}$
78 $\rightarrow$ 80	$0,333 \pm 0,003$
80 $\rightarrow$ 82	$0,315 \pm 0,003$
82 $\rightarrow$ 84	$0,275 \pm 0,003$
84 $\rightarrow$ 86	$0,287 \pm 0,003$
	$\lambda^{n p} = 557 \text{ nm}$

Calculer, pour chaque couple d'isotopes le déplacement isotopique résiduel  $\Delta_r \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p}$  :

$$\Delta_r \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p} = \Delta \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p} - \Delta_B \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p},$$

en utilisant les valeurs calculées au B. II. 2° d)  $\beta$ ) pour  $\Delta_B \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p}$ .

b)  $\alpha$ ) Montrer que le déplacement isotopique résiduel

$\Delta_r \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p}$  est :

$$\Delta_r \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p} = \Delta_s \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p} + \Delta_v \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p}$$

avec :

$$\Delta_s \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p} = C_{np} \left( \frac{1}{M_j} - \frac{1}{M_i} \right) \text{ et } \Delta_v \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p} = T_{np} [\varphi(N_j) - \varphi(N_i)].$$

$\beta$ ) Exprimer  $C_{np}$  et  $T_{np}$  en fonction de  $h$ ,  $c$ ,  $C_n$ ,  $C_p$ ,  $T_n$  et  $T_p$ .

2°  $\alpha$ ) On note Y le déplacement isotopique supplémentaire relatif au couple  $M_0 \rightarrow M_1$  et à la transition  $n \rightarrow p$ .

$$Y = \Delta_s \sigma_{M_0 \rightarrow M_1}^{n p} = C_{np} \left( \frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_0} \right)$$

On note X le déplacement isotopique de volume relatif au couple  $M_0 \rightarrow M_k$  pour la même transition :

$$X = \Delta_v \sigma_{M_0 \rightarrow M_k}^{n p}.$$

On n'a aucun moyen de séparer la contribution due à l'effet de volume et celle due à l'effet de masse. Néanmoins, quel que soit le modèle utilisé pour rendre compte de l'effet de volume, autrement dit quelle que soit la fonction  $\varphi(N)$  choisie, il doit y avoir une liaison entre X et Y qu'on se propose d'évaluer et qui servira de test pour un modèle.

$\alpha$ ) Exprimer le déplacement isotopique résiduel relatif au couple  $M_0 \rightarrow M_k$  :  $\Delta_r \sigma_{M_0 \rightarrow M_k}^{n p}$  en fonction uniquement de Y,  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_k$

et  $\Delta_v \sigma_{M_0 \rightarrow M_k}^{n p} = X$ .

En déduire X en fonction de  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_k$ , Y et  $\Delta_r \sigma_{M_0 \rightarrow M_k}^{n p}$ .

$\beta$ )  $M_0$  et  $M_1$  étant fixés, on se donne une valeur de  $M_k$ . On porte X en abscisses et Y en ordonnées. Quelle est l'allure de la courbe traduisant les variations de la fonction  $X \rightarrow Y$ ? Lorsque  $M_k$  varie, décrire l'allure du réseau de courbes obtenues.

b) *Application numérique :*

$\alpha$ ) On prend :  $M_0 = 78 \text{ M}$ ;  $M_1 = 80 \text{ M}$ ;  $M_k = A_k \text{ M}$ . Tracer pour la transition  $n \rightarrow p$  ( $\lambda^{np} = 557 \text{ nm}$ ) le réseau de courbes  $X \rightarrow Y$  obtenues pour les quatre valeurs 80, 82, 84 et 86 de  $A_k$ . Le domaine de variations de Y sera égal à  $[-0,1 \text{ m}^{-1}; +0,2 \text{ m}^{-1}]$ .

Echelle : en abscisses (X) : 10 cm  $\rightarrow$  0,5 m<sup>-1</sup>,

en ordonnées (Y) : 10 cm  $\rightarrow$  0,2 m<sup>-1</sup>.

β) Premier exemple de test d'un modèle.

Si l'effet de volume variait comme l'effet de masse, soit :

$$\Delta_v \sigma_{M_0 \rightarrow M_k}^{n p} = K_{np} \left( \frac{1}{M_k} - \frac{1}{M_0} \right),$$

quelle serait l'allure du réseau de courbes obtenues au C. I. 2° a) β) ? Préciser le ou les points particuliers et montrer que, malgré la faible précision des données expérimentales, on peut estimer que cette hypothèse est incorrecte.

II. Désaccord entre les résultats expérimentaux et le calcul théorique de l'effet de volume dans le cadre d'un modèle supposant une variation régulière du volume du noyau pour la série d'isotopes

1° Calcul classique du déplacement isotopique de volume  $\Delta_v \sigma$  supposant une variation régulière du volume du noyau pour la série d'isotopes.

On rappelle que le déplacement isotopique de volume est :

$$\Delta_v \sigma_{N_i \rightarrow N_j}^{n p} = T_{np} [\varphi(N_j) - \varphi(N_i)], \text{ que l'on notera : } T_{np} \Delta \varphi_{N_i \rightarrow N_j}$$

On montre, de plus, que l'on a :  $\varphi = \langle r^2 \rangle$  où  $\langle r^2 \rangle$  est la moyenne du carré de la distance à l'origine des charges contenues dans le noyau. C'est-à-dire : O étant le centre du noyau,  $\rho$  la densité volumique de charge en un point I intérieur au noyau ( $\rho$  est une fonction du point I), un petit élément de volume  $d\tau$  autour du point I porte la charge :  $dq = \rho(I) d\tau$  (fig. 3) et :

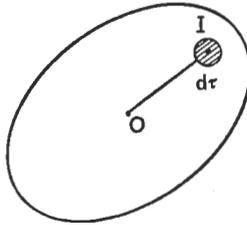


Fig. 3

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int_{\text{volume du noyau}} r^2 dq}{\int_{\text{volume du noyau}} dq}$$

On prend pour modèle électrique du noyau un volume de révolution uniformément chargé :  $\rho$  est indépendant du point I. ( $\rho = c^{1e}$ ).

a) α) Un point M de l'espace se projette en  $m$  sur le plan  $xOy$  (fig. 4).

M est repéré par  $r, \vartheta$  et  $\varphi$  où :

$r$  est la distance OM ;

$$\vartheta = (\mathbf{Oz}, \mathbf{OM});$$

$$\varphi = (\mathbf{Ox}, \mathbf{Om}).$$

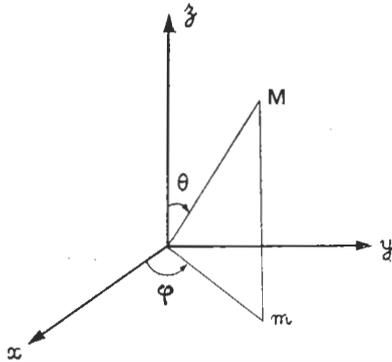


Fig. 4

Montrer que la surface (S) dont l'équation est :

$$r = p \left[ 1 + \frac{\alpha}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \right] \text{ où } p \text{ et } \alpha \text{ sont des constantes}$$

positives avec :  $1 - \frac{\alpha}{2} > 0$  est une surface de révolution autour de  $Oz$ .

β) Quelle propriété géométrique de la surface (S) le paramètre  $\alpha$  caractérise-t-il ?

b) Calcul de  $\langle r^2 \rangle$  pour un tel noyau.

*N.B.* — Le candidat pourra, le cas échéant, admettre le résultat donné au d) α) pour poursuivre le problème.

α) Calcul du dénominateur de  $\langle r^2 \rangle$ .

Montrer qu'il se ramène au calcul du volume  $V$  du noyau et procéder de la manière suivante :

— Trouver l'intersection d'une sphère de centre  $O$  et de rayon  $x$  et d'un cône de sommet  $O$ , d'axe  $Oz$  et de demi-angle au sommet  $\vartheta$ . Trouver le périmètre de cette intersection.

— En déduire le volume  $d\tau$  compris entre deux sphères de centre  $O$ , l'une de rayon  $x$ , l'autre de rayon  $x + dx$  et deux cônes de sommet  $O$ , d'axe  $Oz$  et de demi-angle au sommet  $\vartheta$  et  $\vartheta + d\vartheta$  respectivement.

— Trouver le volume  $dV$  ( $\vartheta$ ) compris entre ces deux cônes et intérieur à une sphère de rayon  $r = p \left[ 1 + \frac{\alpha}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \right]$ .

— Poser  $u = \cos \vartheta$ , développer  $dV(u)$  au second ordre en  $\alpha$  et en intégrant  $dV(u)$ , en déduire le volume  $V$  du noyau au second ordre en  $\alpha$  en fonction de  $p$  et  $\alpha$ .

β) Evaluation du numérateur de  $\langle r^2 \rangle$ . Procéder ainsi :

— Evaluer  $df = x^2 d\tau$  en fonction de  $x$ ,  $\vartheta$ ,  $dx$  et  $d\vartheta$  lorsque  $d\tau$  est le volume compris entre les deux sphères et les deux cônes de la question α.

— En déduire  $dF(\vartheta) = \int x^2 d\tau$  où l'intégration est faite sur le volume compris entre les deux cônes et intérieur à la sphère de

$$\text{rayon } r = p \left[ 1 + \frac{\alpha}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \right].$$

— Poser  $u = \cos \vartheta$ , développer  $dF(u)$  au second ordre en  $\alpha$  et en intégrant  $dF(u)$ , en déduire :  $F = \int_{\text{noyau}} dF$  en fonction de  $p$  et  $\alpha$  au second ordre en  $\alpha$ .

γ) Déduire  $\langle r^2 \rangle$  des questions α) et β) précédentes en fonction de  $p$  et au second ordre en  $\alpha$ .

δ) Pour que  $\alpha^3$  soit négligeable devant 1, à quelle valeur doit-on limiter  $\alpha$  si on se contente d'une précision de 1 % ?

c) On appelle  $R_v$  le rayon du noyau sphérique de même volume que le noyau réel. Quelle est l'expression de  $R_v$  en fonction de  $p$  et  $\alpha$ , si on se limite au second ordre en  $\alpha$  ? Donner l'expression de  $p$  en fonction de  $R_v$  et  $\alpha$  et celle de  $\langle r^2 \rangle$  en fonction de  $R_v$  et  $\alpha$ . Montrer que l'on a :

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{5} R_v^2 (1 + \alpha^2).$$

d) α)  $\Delta \langle r^2 \rangle$ ,  $\Delta (R_v^2)$  et  $\Delta (\alpha^2)$  étant les variations de  $\langle r^2 \rangle$ ,  $R_v^2$  et  $\alpha^2$  lorsqu'on passe d'un isotope à un isotope voisin, montrer que, compte tenu de l'ordre de grandeur de  $\alpha$ , on a :

$$\Delta \langle r^2 \rangle \simeq \frac{3}{5} [\Delta (R_v^2) + R_v^2 \Delta (\alpha^2)].$$

β) Montrer qu'en supposant une variation de  $R_v$  en  $R_v = R_0 A^{1/3}$  (B. III. 2° a), on peut écrire :

$$\Delta_v \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p} = \frac{2}{5} T_{np} R_0^2 A^{-1/3} \Delta A \left[ 1 + \frac{3}{2} \frac{A}{\Delta A} \Delta (\alpha^2) \right].$$

γ) Application numérique : Pour la transition de longueur d'onde  $\lambda^{np} = 557$  nm et pour la série des isotopes pairs du krypton, on prendra :

$$\frac{2}{5} T_{np} R_0^2 A^{-1/3} = -0,104 \text{ m}^{-1}$$

(valeur calculée en prenant A constant égal à 82).

On donne pour les différents couples, la valeur expérimentale de  $\Delta (\alpha^2)$  mesurée par une méthode indépendante de celle exposée ici :

$$\begin{array}{ll} 78 \rightarrow 80 & \Delta (\alpha^2) = -0,023 \\ 80 \rightarrow 82 & \Delta (\alpha^2) = -0,020 \end{array}$$

$$82 \rightarrow 84 \quad \Delta(\alpha^2) = -0,005$$

$$84 \rightarrow 86 \quad \Delta(\alpha^2) = -0,002.$$

Trouver les valeurs de  $\Delta_v \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p}$  correspondantes.

2° *Deuxième exemple de test d'un modèle* (cf. C. I. 2°).

Si l'effet de volume variait comme l'indique le précédent modèle, quelle valeur devrait-on choisir pour :  $Y = \Delta_v \sigma_{78 M \rightarrow 80 M}^{n p}$  afin d'avoir  $\Delta_v \sigma_{78 M \rightarrow 80 M}^{n p}$  égal à la valeur obtenue au C. II. 1° d)  $\gamma$ ) précédent ? Quelles valeurs obtiendrait-on alors sur le graphe du C. I. 2° b)  $\alpha$ ) pour :  $\Delta_v \sigma_{80 M \rightarrow 82 M}^{n p}$ ,  $\Delta_v \sigma_{82 M \rightarrow 84 M}^{n p}$  et  $\Delta_v \sigma_{84 M \rightarrow 86 M}^{n p}$  ? Serait-ce compatible avec les valeurs obtenues en C. II. 1° d)  $\gamma$ ) grâce au modèle précédent ?

### III. Tentative d'interprétation des résultats expérimentaux

Des résultats précédents, on déduit que la loi  $R_v = R_0 A^{1/3}$  doit être remise en question pour des nucléides dont le nombre de neutrons est voisin du nombre « magique » 50. Toutefois, pour le couple d'isotopes 78  $\rightarrow$  80 pour lequel le nombre de neutrons est le plus éloigné du nombre « magique » 50, on suppose que l'hypothèse :  $R_v = R_0 A^{1/3}$  est valable et on utilise donc la valeur théorique  $\Delta_v \sigma_{78 M \rightarrow 80 M}^{n p}$  calculée au C. II. 1° d)  $\gamma$ ) pour obtenir les valeurs :

$\Delta_v \sigma_{80 M \rightarrow 82 M}^{n p}$ ,  $\Delta_v \sigma_{82 M \rightarrow 84 M}^{n p}$ ,  $\Delta_v \sigma_{84 M \rightarrow 86 M}^{n p}$  évaluées par la méthode graphique du C. II. 2°.

1° Au C. II. 1° d)  $\beta$ ), on a mis le déplacement isotopique de volume  $\Delta_v \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p}$  sous la forme d'une somme de deux termes, l'un — dû à la déformation — proportionnel à  $\Delta(\alpha^2)$  noté :  $\Delta'_v \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p}$  et l'autre — dû à un effet de volume sphérique pur — noté :

$$\Delta''_v \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p} = \frac{3}{5} T_{np} \Delta(R_v^2).$$

a)  $\alpha$ ) Calculer  $\Delta'_v \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p}$  pour chacun des quatre couples 78  $\rightarrow$  80, 80  $\rightarrow$  82, 82  $\rightarrow$  84 et 84  $\rightarrow$  86 en utilisant les valeurs de  $\Delta(\alpha^2)$  données en C. II. 1° d)  $\gamma$ ). Pour ce calcul, on montrera qu'il est légitime de poser  $\Delta'_v \sigma = k \Delta(\alpha^2)$ ,  $k$  étant une constante dont la valeur se déduit de la question C. II. 1° d)  $\beta$ ).

$\beta$ ) En déduire  $\Delta''_v \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p} = \Delta_v \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p} - \Delta'_v \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p}$  pour chacun des quatre couples d'isotopes à partir des valeurs  $\Delta_v \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p}$  obtenues graphiquement au C. II. 2°.

b)  $\alpha$ ) Représenter sur un graphe chaque isotope de la série par un point dont l'abscisse sera A de l'isotope et l'ordonnée sera telle

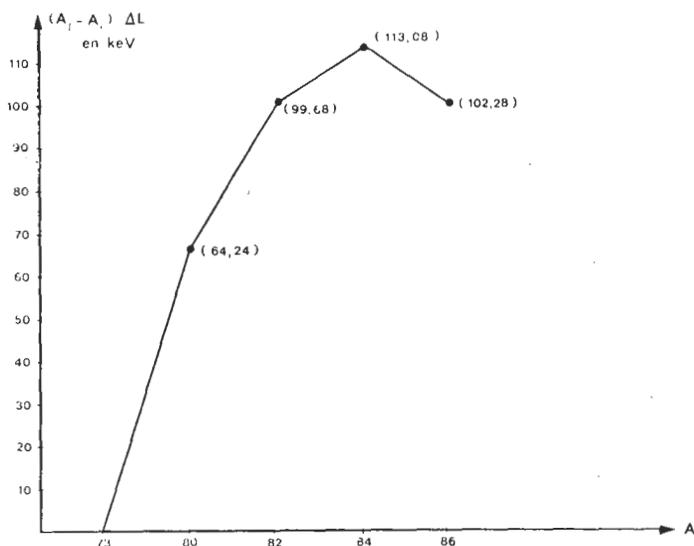


Fig. 5

que la différence d'ordonnée entre deux isotopes  $A_i$  et  $A_j$  consécutifs est  $(A_j - A_i) \Delta''_{\nu} \sigma$ . Le point représentatif de l'isotope  $A = 78$  aura une ordonnée nulle.

$\beta$ ) Rejoindre ces différents points par des segments de droite. Quelle est la valeur de leur pente ?

$\gamma$ ) Que conclure sur la croissance de volume dans la série des isotopes lorsque le nombre de neutrons se rapproche du nombre « magique » 50 ?

2° Comparaison des variations de  $R_{\nu}^2$  avec les variations de l'énergie de liaison par nucléon.

a) Rappeler la définition du défaut de masse d'un noyau et celle de l'énergie de liaison par nucléon  $L$ . Comment varie  $L$  en fonction de  $A$  sur un grand domaine de valeurs de  $A$  ?

b) En représentant chaque isotope de la série par un point dont l'abscisse est  $A$  de l'isotope et l'ordonnée est telle que la différence d'ordonnée entre deux isotopes  $A_i$  et  $A_j$  consécutifs est  $(A_j - A_i) \Delta L$ , le point représentatif de l'isotope  $A = 78$  ayant une ordonnée nulle, on obtient le graphe de la fig. 5 en rejoignant les points.

Comparer ce graphe au précédent (C. III. 1° b). Conclure.

### SOLUTION

#### A. ETUDE DE L'ATOME D'HYDROGÈNE

##### I. Modèle historique de Bohr

$$1^{\circ} F = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$F' = G \frac{m m'}{r^2} \Rightarrow \frac{F}{F'} = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 G m m'} = 2,39 \cdot 10^{39}$$

$$2^{\circ} a) \frac{m v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \Rightarrow v^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m r} \quad \text{et :}$$

$$e_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$



$$b) dW = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr \Rightarrow W = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

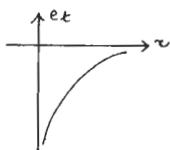
$$-W = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_1} \right) = \Delta e_p$$

avec :

$$e_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + c^{te}$$

$$\text{et } \lim_{r \rightarrow \infty} e_p = 0 \Rightarrow c^{te} = 0 \quad \text{donc} \quad e_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -2e_c.$$

$$c) e_t = e_c + e_p = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$



⇒ courbe sans minimum.

$$3^\circ a) \lambda_c = \frac{h}{m v} = \frac{h}{\sqrt{2 m e_c}} \quad \text{puisque } v = \sqrt{\frac{2 e_c}{m}}$$

$$b) l = n \lambda_c = \frac{n h}{\sqrt{2 m e_c}} = n \frac{h \sqrt{8 \pi \epsilon_0 r}}{\sqrt{2 m e^2}} = 2 \pi r$$

soit :

$$n^2 h^2 \frac{4 \pi \epsilon_0 r}{m e^2} = 4 \pi^2 r^2 \Rightarrow \boxed{r = n^2 \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2}} \Rightarrow \text{quantifié.}$$

$$c) \alpha) e_t = -\frac{e^2}{8 \pi \epsilon_0} \frac{\pi m e^2}{n^2 h^2 \epsilon_0} = -\frac{1}{n^2} \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \dots$$

... ⇒ quantifié de la forme  $-\frac{E_0}{n^2}$ ,

état fondamental  $\Leftrightarrow e_t$  minimum  $\Leftrightarrow n = 1$ .

$$\beta) e_{t1} = -21,5 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -13,45 \text{ eV} \quad (\text{soit } E_0 = 13,45 \text{ eV}),$$

$$r_1 = 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m},$$

$$v_1 = 2,26 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1},$$

$$\lambda_{e1} = 0,33 \text{ nm},$$

$$\frac{c}{v_1} = 133.$$

On peut considérer l'électron comme non relativiste.

$\gamma$ ) Il faudra fournir :  $e_i = -e_{i1} = 13,45 \text{ eV} = E_0$  (énergie d'ionisation).

$$d) \alpha) h\nu = e_{in} - e_{ip} = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{h c}{\lambda}$$

$$v = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{8 \epsilon_0^2 h^3 c}{m e^4} \frac{p^2 n^2}{n^2 - p^2}.$$

$\beta$ )  $\lambda = 440 \text{ nm}$ , c'est une raie violette (visible).

$\gamma$ )  $\sigma$  s'exprime en  $\text{m}^{-1}$ .

$$\frac{1}{\lambda} = \sigma = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

$$R_\infty = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = 108,35 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}.$$

## II. Insuffisances du modèle de Bohr

1°  $\lambda_{e1} = 0,33 \text{ nm}$  et  $r_1 = 0,05 \text{ nm}$  (cf. précédent).

Ces deux grandeurs sont comparables.

Un faisceau lumineux est diffracté s'il rencontre un diaphragme de dimension comparable à sa longueur d'onde.

La mécanique quantique doit remplacer la mécanique classique lorsque  $\lambda_{e1}$  devient comparable à  $r_1$ .

2° *N.B.* — Les auteurs savent bien que l'inégalité stricte de

Heisenberg s'écrit :  $\Delta r \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$ . La formulation de l'énoncé

a été choisie à dessein pour la question *d*) afin d'éviter de faire perdre du temps aux candidats sur la signification du symbole :

$$\Delta r \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}.$$

$$a) \Delta r = 0,1 \cdot 10^{-10} \text{ m} \Rightarrow \Delta p \geq 10,54 \cdot 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m} \geq 1,17 \cdot 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

On trouve  $\Delta v > v_1$ . Conclusion : on ne peut localiser l'électron à  $0,1 \text{ \AA}$  près.

$$b) \Delta v < 2,26 \cdot 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \Rightarrow \Delta r \geq 5,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}.$$

On trouve  $\Delta r > r_1$ . Conclusion : on ne peut connaître avec précision la vitesse de l'électron sur son orbite.

c) A l'échelle de l'atome, la mécanique classique n'est plus valable. On ne peut décrire l'électron comme une particule classique sur sa trajectoire.

$$d) \Delta e_t = \frac{(\Delta p)^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\Delta r}$$

L'inégalité de Heisenberg s'écrit :  $\Delta p \geq \frac{h}{2\pi\Delta r}$ . Soit :

$$\Delta e_t \geq \frac{(\Delta p)^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\pi\Delta p}{h}$$

Le minimum s'obtient en annulant la dérivée de  $\Delta e_t$  par rapport à  $\Delta p$  :  $\Delta p = \frac{e^2 m}{2\epsilon_0 h}$ .

$$\text{Et : } (\Delta e_t) \text{ minimum} = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$$

Ce minimum obtenu est exactement la valeur de  $e_{11}$ .

## B. ETUDE DES ATOMES A PLUSIEURS ÉLECTRONS

A, nombre de masse ou nombre de nucléons dans le noyau.

Z, nombre de charge ou numéro atomique. C'est le nombre de protons dans le noyau ou le nombre d'électrons de l'atome neutre correspondant.

L'atome neutre comprend donc Z protons, A-Z neutrons et Z électrons.

### I. Premier modèle

1° En fait, la masse du noyau est finie et son volume n'est pas nul.

$$2^\circ \text{ a) } e_{c_i} = \frac{p_i^2}{2m} \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_{c_i} = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m}$$

$$\text{b) } -\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^Z -\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$$

$$\text{c) } \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{2} \sum_{i=1}^Z \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \text{ou} \dots$$

$$\dots \sum_{i=1}^Z \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$$\begin{aligned}
 d) \mathcal{E}_- &= \mathcal{E}_{c-} + \mathcal{E}_{p-} \\
 &= \sum_{i=1}^Z \frac{z}{2m} \frac{\mathbf{p}_i'^2}{2m} + \sum_{i=1}^Z \frac{z}{4\pi\epsilon_0 r_i} \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \dots \\
 &\quad \dots + \sum_{i=1}^Z \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}.
 \end{aligned}$$

$$3^\circ \sigma^{np} = \frac{E_n - E_p}{hc} = \frac{B m e^4}{\epsilon_0^2 h^3 c} \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

## II. Deuxième modèle

$$1^\circ a) \mathcal{E}'_c = \frac{\mathbf{p}'_N{}^2}{2M_N} + \sum_{i=1}^Z \frac{z}{2m} \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m}.$$

$$b) \mathbf{p}_N + \sum_i \mathbf{p}_i = \mathbf{0}.$$

c) *N.B.* — Le repère du centre d'inertie de l'atome auquel il est fait allusion est évidemment le repère barycentrique.

$$\mathcal{E}_c = \frac{(\sum_i \mathbf{p}_i)^2}{2M_N} + \sum_{i=1}^Z \frac{z}{2m} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}.$$

En utilisant :

$$(\sum_i \mathbf{p}_i)^2 = \sum_i (\mathbf{p}_i^2) + 2 \sum_{i=1}^Z \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^Z \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j$$

on obtient l'expression (1) donnée dans l'énoncé.

2° a) La substitution est évidente.

$$\mathcal{E}_{Bn} = -\frac{B}{n^2} \frac{\mu e^4}{\epsilon_0^2 h^2}.$$

$$\begin{aligned}
 b) \alpha) \Delta_B E_n &= \mathcal{E}_{Bn} - \mathcal{E}_{-n} = \mathcal{E}_{Bn} - \frac{m}{\mu} \mathcal{E}_{Bn} \\
 &= \mathcal{E}_{Bn} \left( 1 - \frac{m}{\mu} \right).
 \end{aligned}$$

$$\Delta_B E_n = -\frac{m}{M_N} \mathcal{E}_{Bn}.$$

$$\mathcal{E}_{Bn} < 0 \quad \text{donc} \quad \Delta_B E_n > 0.$$

β) Pour ces atomes ou ions hydrogénoïdes qui possèdent un seul électron, le second terme de (1) est strictement nul.

γ) C'est une différence entre deux niveaux d'énergie théoriques.

δ)  $\Delta_B E_n$  sera d'autant plus grand que  $M_N$  sera plus faible, soit A faible (noyaux légers).

c) α)  $5,4 \cdot 10^{-4}$ ;  $6,5 \cdot 10^{-6}$ ;  $2,7 \cdot 10^{-6}$  respectivement.

$$\begin{aligned} \beta) \Delta_B E_n(M_2) - \Delta_B E_n(M_1) &= -\frac{m}{M_2} \mathcal{E}_{B_n}(M_2) \dots \\ \dots + \frac{m}{M_1} \mathcal{E}_{B_n}(M_1) &= -\mathcal{E}_{B_n} m \frac{M_1 - M_2}{M_1 M_2}. \end{aligned}$$

Le signe est négatif :

$$\mathcal{E}_{B_n} < 0 \text{ et } M_1 - M_2 < 0 [\mathcal{E}_{B_n} \simeq \mathcal{E}_{B_n}(M_1) \simeq \mathcal{E}_{B_n}(M_2)].$$

$$\begin{aligned} d) \alpha) \Delta_B \sigma_{M_1 \rightarrow M_2}^{np} &= \sigma_{M_2}^{np} - \sigma_{M_1}^{np} \dots \\ \dots &= \frac{\mathcal{E}_{B_n}(M_2) - \mathcal{E}_{B_p}(M_2)}{hc} - \frac{\mathcal{E}_{B_n}(M_1) - \mathcal{E}_{B_p}(M_1)}{hc} \\ &= \frac{\mathcal{E}_{B_n}(M_2) - \mathcal{E}_{B_n}(M_1)}{hc} - \frac{\mathcal{E}_{B_p}(M_2) - \mathcal{E}_{B_p}(M_1)}{hc} \\ &= \frac{\Delta_B E_n(M_2) - \Delta_B E_n(M_1)}{hc} - \frac{\Delta_B E_p(M_2) - \Delta_B E_p(M_1)}{hc} \\ &= m \frac{M_2 - M_1}{M_1 M_2} \frac{\mathcal{E}_{B_n} - \mathcal{E}_{B_p}}{hc} = m \frac{M_2 - M_1}{M_1 M_2} \sigma^{np}. \end{aligned}$$

β) Radiation verte :  $\sigma^{np} = 1795\,332 \text{ m}^{-1}$ .

$\Delta_B \sigma_{M_1 \rightarrow M_2}^{np}$ en $\text{m}^{-1}$	78 → 80	80 → 82	82 → 84	84 → 86
	0,313 <sub>4</sub>	0,298 <sub>1</sub>	0,283 <sub>9</sub>	0,270 <sub>7</sub>

3° a) Evident.

b)  $\Delta_m E_n$  est important pour les faibles valeurs de A (noyaux légers).

## III. Troisième modèle

$$1^{\circ} \quad a) \quad \mathfrak{S} = \left( \frac{R_0}{r_1} \right)^3 .$$

$$b) \quad e_p(R_0) = - \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0 R_0} .$$

$$c) \quad \Delta_v E = \left( \frac{R_0}{r_1} \right)^3 \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0 R_0} = R_0^2 \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r_1^3} \\ = \frac{2 e_l}{r_1^2} R_0^2 = T R_0^2 .$$

d)  $\frac{\Delta_v E}{e_l} \approx 10^{-9}$ . On voit que c'est bien plus petit que le déplacement isotopique de masse.

$$2^{\circ} \quad a) \quad M_N = AM = \frac{4}{3} \pi R_N^3 \rho \Rightarrow R_N = \left( \frac{3 AM}{4 \pi \rho} \right)^{1/3} = R_0 A^{1/3} .$$

Z varie, en gros, comme  $\frac{A}{2}$ .

b) En reprenant les calculs du A avec une charge Ze pour le noyau, on aurait trouvé, à partir de :  $\frac{m v^2}{r} = \frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r^2}$ ,

$$r_1 = n^2 \frac{h^2 \varepsilon_0}{\pi m Z e^2} = \frac{r_1(H)}{Z} . \quad \mathfrak{S} \text{ varie comme } \left( \frac{R_N}{r_1} \right)^3 \text{ soit } Z^4 .$$

$$c) \quad e_p(R_N) = - \frac{Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 R_N} \Rightarrow |e_p(R_N)| \text{ varie comme } Z^{2/3} .$$

$\mathfrak{S} \cdot |e_p(R_N)|$  varie comme  $Z^{14/3}$ .

3° Noyau léger : c'est le déplacement isotopique de masse qui l'emporte ; noyau lourd : c'est le déplacement isotopique de volume qui l'emporte.

C. ETUDE DU DÉPLACEMENT ISOTOPIQUE  
DANS LA SÉRIE DES CINQ ISOTOPES PAIRS STABLES DU KRYPTON :

$^{78}\text{Kr}$ ,  $^{80}\text{Kr}$ ,  $^{82}\text{Kr}$ ,  $^{84}\text{Kr}$ ,  $^{86}\text{Kr}$

N.B. — Les noyaux ne sont ni légers, ni lourds ; il faut donc s'attendre à ce que l'effet de masse et l'effet de volume soient comparables.

## I. Mise en évidence de l'effet de volume

1° a) En utilisant les valeurs de  $\Delta_B \sigma$  calculées plus haut (B. II. 2° d)  $\beta$ ) :

$$\Delta_r \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p} \text{ en m}^{-1} \quad \left| \begin{array}{c} 78 \rightarrow 80 \\ 0,020 \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 80 \rightarrow 82 \\ 0,017 \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 82 \rightarrow 84 \\ -0,009 \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 84 \rightarrow 86 \\ 0,016 \end{array} \right|$$

$$\begin{aligned} b) \quad \alpha) \quad \Delta_r \sigma &= \Delta \sigma - \Delta_B \sigma \\ &= \Delta_B \sigma + \Delta_s \sigma + \Delta_v \sigma - \Delta_B \sigma = \Delta_s \sigma + \Delta_v \sigma. \end{aligned}$$

$$\beta) \quad \Delta E_n(M_i) = \Delta_B E_n(M_i) + \frac{C_n}{M_i} + T_n \varphi(N_i).$$

On écrit la même chose pour le noyau  $N_j$ , on effectue la différence et on divise par  $h c$ . On obtient :

$$\begin{aligned} \Delta \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p} &= \Delta_B \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n p} + \frac{C_n - C_p}{h c} \left( \frac{1}{M_j} - \frac{1}{M_i} \right) \dots \\ &\dots + \frac{T_n - T_p}{h c} [\varphi(N_j) - \varphi(N_i)]. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2^\circ \quad a) \quad \alpha) \quad \Delta_r \sigma_{M_0 \rightarrow M_k}^{n p} &= \Delta_s \sigma_{M_0 \rightarrow M_k}^{n p} + \Delta_v \sigma_{M_0 \rightarrow M_k}^{n p} \\ &= C_{np} \left( \frac{1}{M_k} - \frac{1}{M_0} \right) + X \end{aligned}$$

or :

$$Y = \Delta_s \sigma_{M_0 \rightarrow M_1}^{n p} = C_{np} \left( \frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_0} \right) = C_{np} \frac{M_0 - M_1}{M_1 M_0}$$

donc :

$$C_{np} = \frac{M_1 M_0}{M_0 - M_1} Y$$

et :

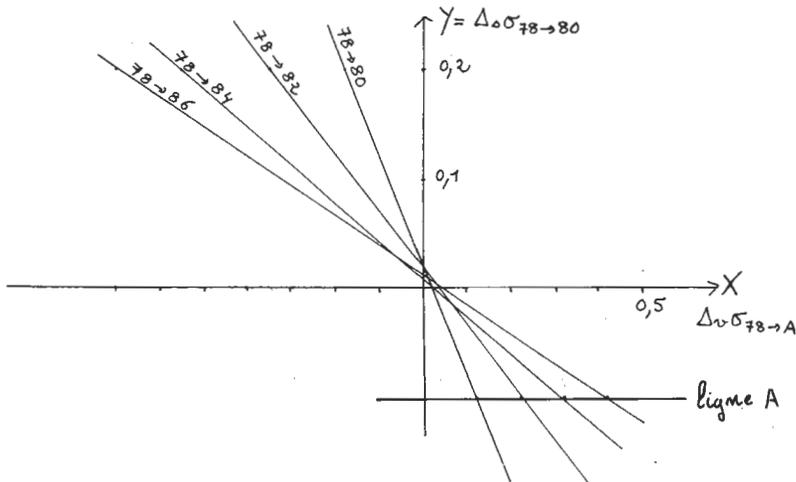
$$\Delta_r \sigma_{M_0 \rightarrow M_k}^{n p} = \frac{M_1}{M_k} \cdot \frac{M_0 - M_k}{M_0 - M_1} Y + X$$

soit :

$$X = - \frac{M_1}{M_k} \frac{M_0 - M_k}{M_0 - M_1} Y + \Delta_r \sigma_{M_0 \rightarrow M_k}^{n p}.$$

$\beta$ )  $M_k$  est un paramètre.  $Y$  est une fonction affine de  $X$ . Lorsque  $M_k$  varie, la pente et l'ordonnée à l'origine des droites varient.

$$\begin{aligned} b) \quad \alpha) \quad 78 \rightarrow 80: & \quad Y = -X + 0,020 \\ 78 \rightarrow 82: & \quad Y = -0,51 X + 0,51 \cdot 0,037 \\ & \quad = -0,51 X + 0,019 \\ 78 \rightarrow 84: & \quad Y = -0,35 X + 0,35 \cdot 0,028 \\ & \quad = -0,35 X + 0,010 \\ 78 \rightarrow 86: & \quad Y = -0,27 X + 0,27 \cdot 0,044 \\ & \quad = -0,27 X + 0,012. \end{aligned}$$



$\beta$ ) Si l'effet de volume variait comme l'effet de masse :

$$\begin{aligned} \Delta_r \sigma_{M_0 \rightarrow M_k}^{np} &= C_{np} \left( \frac{1}{M_k} - \frac{1}{M_0} \right) + K_{np} \left( \frac{1}{M_k} - \frac{1}{M_0} \right) \\ &= (C_{np} + K_{np}) \left( \frac{1}{M_k} - \frac{1}{M_0} \right) \end{aligned}$$

$$X = K_{np} \left( \frac{1}{M_k} - \frac{1}{M_0} \right) = \Delta_r \sigma_{M_0 \rightarrow M_k}^{np} - C_{np} \left( \frac{1}{M_k} - \frac{1}{M_0} \right)$$

$$X = (C_{np} + K_{np}) \left( \frac{1}{M_k} - \frac{1}{M_0} \right) - \frac{M_1}{M_k} \frac{M_0 - M_k}{M_1 - M_k} Y.$$

Toutes les droites passeraient par le point :  $X = 0$  ;

$$Y = (C_{np} + K_{np}) \frac{M_0 - M_1}{M_1 M_0}. \text{ Ce n'est pas le cas ici.}$$

II. *Désaccord entre les résultats expérimentaux et le calcul théorique de l'effet de volume dans le cadre d'un modèle supposant une variation régulière du volume du noyau pour la série d'isotopes*

1° a) α) L'équation de la surface est indépendante de  $\varphi$ , la surface est donc de révolution autour de Oz.

β) Le paramètre  $\alpha$  caractérise l'excentricité de cette surface.

b) α) Le dénominateur est :

$$\int_{\text{volume}} dq = \int \varrho d\tau \vartheta = \int d\tau = \varrho. \text{ Volume.}$$

L'intersection est un cercle de périmètre  $2\pi x \sin \vartheta$ .

Le volume  $d\tau$  est :  $d\tau = 2\pi x \sin \vartheta dx x d\vartheta$ .

$$\begin{aligned} dV(\vartheta) &= \int_0^r 2\pi \sin \vartheta d\vartheta x^2 dx = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta \frac{r^3}{3} \\ &= \frac{2\pi}{3} \sin \vartheta d\vartheta p^3 \left[ 1 + \frac{\alpha}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \right]^3 \end{aligned}$$

$$dV(u) = -\frac{2\pi}{3} du p^3 \left[ 1 + \frac{3\alpha}{2} (3u^2 - 1) + \frac{3\alpha^2}{4} (3u^2 - 1)^2 \right]$$

$$V = \int_1^{-1} -\frac{2\pi}{3} p^3 du \left[ 1 + \frac{3\alpha}{2} (3u^2 - 1) + \frac{3\alpha^2}{4} (9u^4 - 6u^2 + 1) \right]$$

$$V = \frac{4\pi}{3} p^3 \left( 1 + \frac{3}{5} \alpha^2 \right).$$

β)  $df = x^2 d\tau = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta x^4 dx$ .

$$dF(\vartheta) = \int_0^r x^4 dx \cdot 2\pi \sin \vartheta d\vartheta = \frac{2\pi}{5} \sin \vartheta d\vartheta p^5 \left[ 1 + \frac{\alpha}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \right]^5$$

$$dF(u) = -\frac{2\pi}{5} p^5 du \left[ 1 + \frac{5\alpha}{2} (3u^2 - 1) + 10 \frac{\alpha^2}{4} (3u^2 - 1)^2 \right]$$

$$F = \frac{2\pi}{5} p^5 \int_{+1}^{-1} -du \left[ 1 + \frac{5\alpha}{2} (3u^2 - 1) + 10 \frac{\alpha^2}{4} (9u^4 - 6u^2 + 1) \right]$$

$$F = \frac{4\pi}{5} p^5 (1 + 2\alpha^2).$$

$$\begin{aligned} \gamma) \langle r^2 \rangle &= \frac{F}{V} = \frac{3}{5} p^2 \left( 1 + 2\alpha^2 - \frac{3}{5} \alpha^2 \right) \\ &= \frac{3}{5} p^2 \left( 1 + \frac{7}{5} \alpha^2 \right). \end{aligned}$$

δ) Pour avoir :  $\alpha^3 < \frac{1}{100}$ , il suffit d'avoir :  $\alpha < 0,21$ .

$$c) \frac{4}{3} \pi R_v^3 = \frac{4}{3} \pi p^3 \left( 1 + \frac{3}{5} \alpha^2 \right)$$

$$R_v^3 = p^3 \left( 1 + \frac{3}{5} \alpha^2 \right)$$

$$p = R_v \left( 1 - \frac{1}{5} \alpha^2 \right).$$

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \frac{3}{5} p^2 \left( 1 + \frac{7}{5} \alpha^2 \right) = \frac{3}{5} R_v^2 \left( 1 - \frac{2}{5} \alpha^2 \right) \left( 1 + \frac{7}{5} \alpha^2 \right) \\ &= \frac{3}{5} R_v^2 (1 + \alpha^2). \end{aligned}$$

$$d) \alpha) \Delta \langle r^2 \rangle = \frac{3}{5} \Delta (R_v^2 [1 + \alpha^2]) = \frac{3}{5} \Delta R_v^2 + \frac{3}{5} \Delta (R_v^2 \alpha^2)$$

$$= \frac{3}{5} [\Delta R_v^2 + \alpha^2 \Delta R_v^2 + R_v^2 \Delta \alpha^2].$$

Le terme supprimé est encore plus petit que les deux autres.

$$\beta) \Delta R_v^2 = R_0^2 \Delta A^{2/3} = R_0^2 \frac{2}{3} A^{-1/3} \Delta A.$$

Il reste :

$$\Delta \langle r^2 \rangle = \frac{3}{5} R_0^2 \left[ \frac{2}{3} A^{-1/3} \Delta A + A^{2/3} \Delta \alpha^2 \right]$$

et :

$$\Delta_v \sigma_{M_i \rightarrow M_j}^{n_p} = T_{np} \Delta \langle r^2 \rangle = \frac{2}{5} T_{np} R_0^2 A^{-1/3} \Delta A \left[ 1 + \frac{3}{2} \frac{A}{\Delta A} \Delta \alpha^2 \right]$$

γ)

	78 → 80	80 → 82	82 → 84	84 → 86
$\Delta_v \sigma$ en m <sup>-1</sup>	0,086	0,048	-0,144	-0,182

2° Pour avoir  $\Delta_v \sigma_{78 \rightarrow 80} = 0,086 \text{ m}^{-1}$ , il faut prendre  $Y = \Delta_s \sigma_{78 \rightarrow 80}$  égal à  $-0,066 \text{ m}^{-1}$  (ligne A).

On obtient alors graphiquement (ou par le calcul) :

$$\Delta_v \sigma_{78 \rightarrow 82} = 0,167 \text{ m}^{-1} \quad \text{donc} \quad \Delta_v \sigma_{80 \rightarrow 82} = 0,081 \text{ m}^{-1}$$

$$\Delta_v \sigma_{78 \rightarrow 84} = 0,217 \text{ m}^{-1} \quad \text{donc} \quad \Delta_v \sigma_{82 \rightarrow 84} = 0,050 \text{ m}^{-1}$$

$$\Delta_v \sigma_{78 \rightarrow 86} = 0,289 \text{ m}^{-1} \quad \text{donc} \quad \Delta_v \sigma_{84 \rightarrow 86} = 0,072 \text{ m}^{-1}.$$

Ces dernières valeurs sont très différentes de celles calculées précédemment.

### III. Tentative d'interprétation des résultats expérimentaux

1° a) α) On a vu précédemment :

$$\Delta_v \sigma = -0,104 \Delta A \left[ 1 + \frac{3}{2} \frac{A}{\Delta A} \Delta \alpha^2 \right]$$

avec :

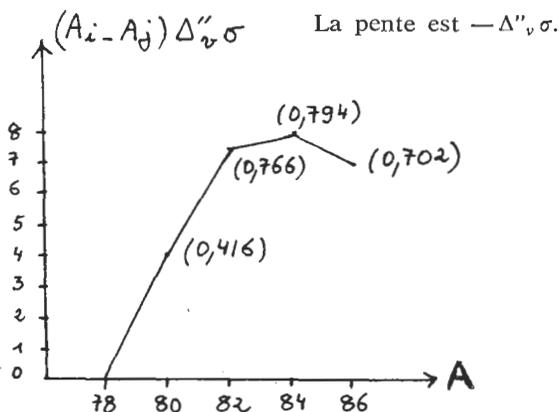
$$\Delta'_v \sigma = -0,104 \cdot \frac{3}{2} A \Delta \alpha^2 = -12,79 \Delta \alpha^2.$$

	78 → 80	80 → 82	82 → 84	84 → 86
$\Delta'_v \sigma$ en m <sup>-1</sup>	0,294	0,256	0,064	0,026

β)

	78 → 80	80 → 82	82 → 84	84 → 86
$\Delta''_v \sigma$ en m <sup>-1</sup>	-0,208	-0,175	-0,014	0,046

b)



On voit donc ici une contraction du volume du noyau lorsque le nombre de neutrons approche le nombre « magique » 50.

2° a) Le défaut de masse est la différence entre la masse des nucléons d'un noyau et la masse du noyau. Soit  $\Delta_m$  ce défaut de masse.

$$L = \frac{\Delta_m \cdot c^2}{A}$$

b) Les deux courbes ont même allure.

S. DANCRE  
et les membres du Jury.

## Agrégation

---

SESSION DE 1981

---

**Epreuve C**

**PROBLEME DE PHYSIQUE**

(Durée : 6 heures)

---

*Il n'y a pas à distribuer de papier millimétré.*

Le but de ce problème est l'étude simplifiée des conditions de fonctionnement d'un réacteur thermonucléaire du type Tokamak. Dans un tel réacteur, un plasma de deutérium et tritium doit être piégé dans un champ magnétique approprié et chauffé jusqu'à des températures de plusieurs keV (énergie moyenne d'agitation thermique des particules), pour permettre aux noyaux de surmonter leur répulsion électrostatique, et de produire de l'énergie par la réaction de fusion :



où les énergies entre parenthèses sont les énergies cinétiques des particules émises, mesurées dans le repère du centre de masse.

Dans une première partie, on établit quelques propriétés des plasmas, comme la résistivité, ainsi que le critère (critère de Lawson) liant le temps de confinement du plasma, sa température et sa densité, qui exprime que l'énergie dégagée par fusion thermonucléaire est supérieure à l'énergie investie dans le chauffage du plasma.

Dans la deuxième partie, on s'intéresse au mouvement de particules chargées dans des champs magnétiques inhomogènes.

La troisième partie étudie plus en détail la configuration magnétique « Tokamak », la plus prometteuse à l'heure actuelle, et quelques conditions de sa stabilité.

### I

#### I. 1° Critère de Lawson.

On considère un plasma globalement neutre, totalement ionisé, composé de deutérium et tritium, de densités respectives  $n_D$  et  $n_T$  (nombre de noyaux par unité de volume), à la température  $T$ . Soit  $v$  la vitesse relative d'un noyau de deutérium et d'un noyau de tritium. La section efficace  $\sigma(v)$  pour la réaction de fusion (1), est, dans le domaine d'énergie qui nous intéresse, paramétrisée empiriquement par la formule :

$$\text{Ln} \frac{\sigma(v)}{\sigma_0} = 5,5 \left( \text{Ln} \frac{v^2}{v_0^2} - \frac{v^2}{v_0^2} \right)$$

(Ln = logarithme népérien).

$$\text{avec : } \sigma_0 = 1,25 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2 \quad \frac{1}{2} m_D v_0^2 = 200 \text{ keV}$$

( $m_D$  = masse du noyau de deutérium,  $m_T$  masse du noyau de tritium).

Les particules obéissent à la statistique de Maxwell-Boltzmann, dont la fonction de distribution  $f_0$ , normalisée à 1 est :

$$f_0(\mathbf{v}) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m \mathbf{v}^2}{2 k_B T}}$$

$$\iiint f_0 d^3 \mathbf{v} = 1$$

$k_B$  : constante de Boltzmann ;  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  SI.

On utilisera la formule :

$$\int_0^\infty t^{2n} e^{-at^2} dt = \left( -\frac{d}{da} \right)^n \int_0^\infty e^{-at^2} dt = \frac{1}{2} \pi^{1/2} \left( -\frac{d}{da} \right)^n a^{-1/2}$$

$$= \frac{\pi^{1/2}}{2^{n+1}} [1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)] a^{-n-1/2}$$

avec  $n$  entier  $\geq 1$ .

a) Quelle est en keV l'énergie cinétique du deuton dans le repère du centre de masse de la réaction (1) pour laquelle  $\sigma(v)$  est maximale ? A quelle température (en K) correspond une telle énergie ?

b) Montrer que la fonction de distribution  $f_1(\mathbf{v})$  pour la vitesse relative  $\mathbf{v}$  des noyaux D par rapport aux noyaux T est :

$$f_1(\mathbf{v}) = n_D n_T \left( \frac{m_D m_T}{m_D + m_T} \times \frac{1}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_D m_T}{2(m_D + m_T) k_B T} \mathbf{v}^2}$$

On pourra se placer dans le repère du centre de masse pour établir ce résultat.

c) Montrer qu'à la température T, la puissance  $W_F$  produite par fusion dans l'unité de volume du plasma est de la forme :

$$W_F = n_D n_T E_0 w(T)$$

où  $E_0$  est l'énergie libérée par la réaction (1) ( $E_0 = 17,6$  MeV).

Evaluer numériquement  $W_F$  pour  $n_D = n_T = 0,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $k_B T = 10 \text{ keV}$ .

d) Le plasma ne peut être confiné que pendant le temps  $\tau$ , au bout duquel il entre en contact avec les parois du réacteur et se

refroidit. Son énergie thermique, ainsi que l'énergie éventuelle provenant de la réaction (1), est récupérée par une machine thermique classique, de rendement  $1/3$ . Montrer que, à  $n_D + n_T$  fixé, l'énergie

récupérée est maximale pour  $n_D = n_T$ . On posera  $n_D = n_T = \frac{n}{2}$ .

Montrer que l'on récupère plus d'énergie que l'on en a investi pour fabriquer le plasma, que si le produit  $n_T$  a une valeur minimale  $h(T)$ , fonction uniquement de la température (critère de Lawson) : Que vaut  $h(T)$  pour  $k_B T = 10$  keV ?

### I. 2° Diffusion coulombienne.

On considère un flux uniforme de particules ponctuelles de masse  $m_\beta$ , de charge  $-e$  ( $e > 0$ ), incident sur une charge ponctuelle  $e$  située à l'origine  $O$ , et considérée comme fixe (ceci correspond au cas où sa masse  $m_\alpha$  est très grande devant  $m_\beta$ ). Les particules incidentes ont la vitesse  $\mathbf{u}$ , dirigée suivant  $Oz$  (fig. 1), et leur nombre par unité de volume est  $n_\beta$ . On désire déterminer la force moyenne  $\mathbf{F}$  que les particules incidentes exercent sur la charge fixe. Pour cela, on considère la collision d'une particule mobile avec la charge fixe.

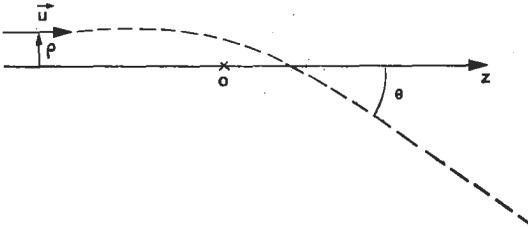


Fig. 1

a) Soit  $q$  le paramètre d'impact d'une particule incidente, c'est-à-dire sa distance à l'axe  $Oz$  avant la collision. Quelle est la nature du mouvement de la particule dans le champ de la charge fixe ? Montrer en particulier que longtemps après la collision son mouvement est pratiquement rectiligne, de vitesse  $u = |\mathbf{u}|$  en module, le long d'une droite inclinée de l'angle  $\vartheta$  sur l'axe  $Oz$  avec :

$$\operatorname{tg} \frac{\vartheta}{2} = \frac{q_{\perp}}{q}$$

où :

$$q_{\perp} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_\beta u^2}$$

b) Quelle est au cours de la collision la quantité de mouvement transférée à la charge située en  $O$  ? Montrer que si l'on veut obtenir à ce stade la force totale que le flux de particules  $\beta$  exerce sur la charge fixe en intégrant sur toutes les valeurs de  $q$  possibles, on obtient une intégrale divergente. Quelle est la région d'intégration sur  $q$  qui est responsable de cette divergence ?

### I. 3° Force de friction coulombienne dans un plasma.

En fait, la charge  $\alpha$  située en O est un noyau de deutérium (ou tritium), les particules  $\beta$  des électrons. La charge  $\alpha$  est immergée dans un plasma globalement neutre et en équilibre thermique. Sa présence induit une inhomogénéité dans le plasma.

a) Pour les conditions physiques considérées dans ce problème ( $k_B T = 10$  keV, densité d'électrons = densité d'ions =  $n = 10^{14}$  cm $^{-3}$ ), montrer que le potentiel électrostatique à la distance  $r$  de la charge

fixe est de la forme  $\frac{1}{r} e^{-r/D}$  avec :

$$D = \sqrt{\frac{k_B T \epsilon_0}{2 n e^2}}$$

Evaluer numériquement D et  $Q_{\perp}$  pour  $k_B T = 10$  keV,  $n = 10^{14}$  cm $^{-3}$ .

b) Montrer que la force  $\mathbf{F}$  totale subie par la charge fixe devient alors approximativement :

$$\mathbf{F} = \frac{\lambda}{m_{\beta}} \frac{e^4}{4 \pi \epsilon_0^2} \frac{\mathbf{u}}{|\mathbf{u}|^3} n$$

avec :

$$\lambda = L n \frac{D}{Q_{\perp}}$$

### I. 4° Conductivité électrique d'un plasma.

On applique un champ électrique uniforme  $\mathbf{E}$  à un plasma. L'assemblée des ions et l'assemblée des électrons se mettent en mouvement l'une par rapport à l'autre, à la vitesse relative  $\mathbf{v}$  (vitesse relative de l'assemblée des électrons par rapport à celle des ions), chaque assemblée restant, dans son repère du centre de masse, une distribution maxwellienne.

a) Montrer que l'on peut négliger le mouvement des ions, et calculer, en utilisant la question précédente, la force par unité de volume que l'ensemble des ions exerce sur l'ensemble des électrons, en fonction de  $\mathbf{v}$ . On désignera par  $\mathbf{V}$  la vitesse d'un électron dans le repère du laboratoire et on supposera que  $v \ll V$ .

b) Calculer la vitesse  $\mathbf{v}$  en fonction du champ  $\mathbf{E}$  en régime stationnaire, et en déduire la conductivité électrique  $\sigma_{el}$  du plasma. Calculer numériquement  $\sigma_{el}$  pour  $k_B T = 10$  keV,  $n = 10^{14}$  cm $^{-3}$ ,  $m_e$ , masse de l'électron :  $9,1 \cdot 10^{-31}$  kg. Comparer à celle du cuivre  $\sigma_{Cu} = 6 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ . Quelle est la puissance dissipée dans l'unité de volume du plasma pour  $E = 0,1$  V.m $^{-1}$  ?

### I. 5° Temps de collision.

a) On considère la trajectoire d'un électron donné dans le plasma. Au cours de ses collisions successives avec les ions, sa vitesse subit des perturbations aléatoires.

Quelle est la valeur  $\Delta V$  de cette perturbation dans une collision de paramètre d'impact  $Q$  donné ? Quelle est la valeur quadratique moyenne  $\langle \Delta V^2 \rangle$  de la perturbation que subit par unité de temps la vitesse de l'électron ?

b) A cause de ces perturbations aléatoires, l'électron de la question précédente a au bout d'un certain temps perdu la mémoire de la direction dans laquelle était sa vitesse. Estimer numériquement un ordre de grandeur de ce temps pour un plasma à  $k_B T = 10$  keV,  $n = 10^{14}$  cm $^{-3}$ .

## II. PARTICULES DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE

II. 1° a) Soit un champ magnétique uniforme  $\mathbf{B}$ . Quelle est la trajectoire d'un électron de vitesse initiale  $\mathbf{v}$  dans ce champ ? On notera  $\mathbf{v}_{//}$  la composante de  $\mathbf{v}$  parallèle à  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{v}_{\perp}$  la composante perpendiculaire à  $\mathbf{B}$ . Quel est le rayon (rayon de Larmor)  $Q_L$  du cylindre sur lequel reste l'électron ?

Calculer numériquement  $Q_L$  pour  $B = 4$  teslas et :

$$\frac{1}{2} m_e v_{\perp}^2 = 10 \text{ keV} \quad (m_e = \text{masse de l'électron} = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}).$$

Calculer numériquement la pulsation cyclotron  $\omega = \frac{eB}{m}$  correspondante. Justifier alors l'approximation traitant comme indépendantes les particules d'un plasma tel que celui de la question I. 5° b).

b) Pour un plasma de densité  $n = 10^{14}$  cm $^{-3}$  ( $n$  ions et  $n$  électrons par unité de volume), à  $k_B T = 10$  keV, dans ce champ uniforme  $B = 4$  teslas, quel est l'ordre de grandeur de la modification du champ magnétique dans le plasma due aux mouvements des ions et des électrons ? Le plasma se comporte-t-il comme un milieu diamagnétique ou paramagnétique ? L'approximation qui néglige sa susceptibilité est-elle justifiée ?

II. 2° On soumet l'électron, outre au champ  $\mathbf{B}$  de la question précédente, à un faible champ électrique perturbateur  $\mathbf{E}$  lentement variable dans l'espace et éventuellement dans le temps, et normal à  $\mathbf{B}$ . En faisant un changement de repère approprié, montrer que le cylindre sur lequel se déplace l'électron est alors animé d'un mouvement de dérive dans une direction orthogonale à  $\mathbf{E}$  et à  $\mathbf{B}$ , de vitesse  $\mathbf{v}_f$  donnée par :

$$\mathbf{v}_f = \frac{\mathbf{E} \wedge \mathbf{B}}{B^2}.$$

On admettra dans la suite du problème que le résultat reste valable si on remplace la force  $-e\mathbf{E}$  par la force  $\mathbf{f}$  d'origine quelconque, en posant simplement  $\mathbf{E} = \frac{\mathbf{f}}{-e}$  dans la formule précédente.

II. 3° On considère un champ magnétique légèrement inhomogène, dont les lignes de champ ont localement un rayon de courbure  $R \gg Q_L$ .

Soit  $s$  l'abscisse curviligne le long d'une ligne de champ donnée, et  $B(s)$  le module du champ. On suppose que ce champ est créé par une distribution de courant dont la densité, au voisinage de la ligne de champ considérée, est *tangente à cette ligne de champ*. On choisit un repère local :  $\mathbf{t}$  le long de la ligne de champ dans le sens  $s$  croissant,  $\mathbf{n}$ , normal à  $\mathbf{t}$ , dirigé vers le centre de courbure, et  $\mathbf{b}, (\mathbf{t}, \mathbf{n}, \mathbf{b})$  formant un trièdre orthonormé direct.

a) Montrer que :

$$\text{grad } |\mathbf{B}| = \frac{\mathbf{n}}{R} B + \mathbf{t} \frac{\partial B}{\partial s}.$$

b) Montrer qu'à la distance  $\varrho_L \ll R$  de la ligne de champ,  $\mathbf{B}$  acquiert une composante normale à  $\mathbf{t}$ , de module  $\frac{\varrho_L}{2} \frac{\partial B}{\partial s}$ , dont on précisera la direction.

c) Montrer que si le champ  $\mathbf{B}$  est de révolution ( $1/R = 0$ ), le mouvement des électrons tournant autour de l'axe de révolution satisfait l'équation d'évolution :

$$\frac{dv_{//}}{dt} = - \frac{v_{\perp}^2}{2B} \frac{\partial B}{\partial s}$$

dans laquelle on a posé  $\mathbf{v}_{//} = v_{//}\mathbf{t}$ , et où  $\frac{d}{dt}$  désigne une dérivation temporelle.

En déduire que la quantité :

$$\mu = \frac{1}{2} \frac{m_e v_{\perp}^2}{B}$$

est une constante du mouvement, et que le mouvement s'effectue le long d'un tube de champ.

d) On considère maintenant le cas  $1/R \neq 0$ . Montrer qu'au mouvement précédent s'ajoute un lent mouvement de dérive dans la direction  $\mathbf{b}$ , à la vitesse :

$$v_D = \frac{\varrho_L}{2R} v_{\perp} \left( 1 + 2 \frac{v_{//}^2}{v_{\perp}^2} \right)$$

sous les effets combinés de la force centrifuge et de l'inhomogénéité du champ.

### III. PIÈGES MAGNÉTIQUES POUR PLASMA

#### III. 1° Miroirs magnétiques.

On cherche à confiner un plasma par un champ magnétique stationnaire de révolution d'intensité variable dans l'espace (fig. 2). Soient  $B_{\max}$  et  $B_{\min}$  les valeurs extrêmes du champ.

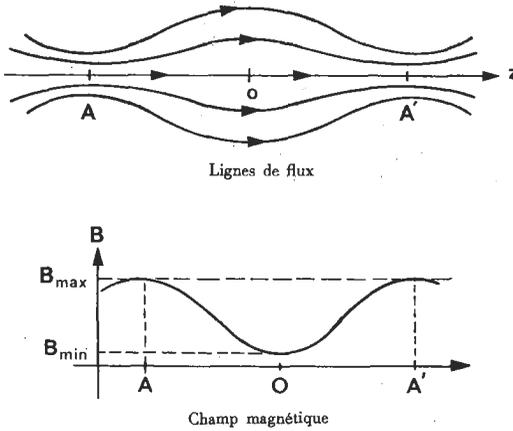


Fig. 2

a) On néglige les collisions dans le plasma. Supposons que lorsqu'elle passe au point où  $B = B_{min}$ , une particule ait une vitesse parallèle  $v_{//0}$  et une vitesse perpendiculaire  $v_{\perp 0}$ . Montrer que  $v_{//}$  diminue quand la particule s'écarte de ce point, et que le mouvement le long des lignes de champ reste orné si :

$$\frac{v_{//0}}{v_{\perp 0}} < \left( \frac{B_{max} - B_{min}}{B_{min}} \right)^{1/2}$$

Qu'arrive-t-il aux particules ne satisfaisant pas cette condition ? En supposant qu'on ait initialement au point  $B = B_{min}$  une distribution isotrope de vitesses, quelle est la fraction de particules piégées ?

b) On considère l'effet des collisions. D'après la question I. 5° b), quel est l'ordre de grandeur du temps au bout duquel une particule satisfaisant initialement le critère précédent s'échappe de la configuration magnétique considérée ?

Pour un plasma à  $k_B T = 10 \text{ keV}$ ,  $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , en déduire un ordre de grandeur du temps de confinement du plasma.

Comparer avec le critère de Lawson de la question I. 1°.

### III. 2° Configuration toroïdale.

On cherche à améliorer le temps de confinement en refermant les lignes de champ. On considère donc un solénoïde toroïdal. Soit  $R$  le rayon moyen du tore,  $r_M$  le rayon d'un cercle méridien. Un point est repéré par un angle azimutal  $\varphi$  et les coordonnées  $r$  et  $\vartheta$  dans le plan méridien (fig. 3). Pour les applications numériques, on prendra  $R = 1 \text{ m}$ ,  $r_M = 20 \text{ cm}$ .

a) Le solénoïde est formé d'un enroulement uniforme de  $N$  spires parcourues par un courant  $I$ . Quel est le champ  $B_\varphi$  à l'intérieur du tore ?

b) On place un plasma de densité  $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , de température  $k_B T = 10 \text{ keV}$  dans le tore, où règne un champ  $B_\varphi = 5 \text{ teslas}$ . Montrer que l'effet de dérive de la question II. 3° d) le précipite sur les parois au bout d'un temps que l'on estimera et que l'on comparera au critère de Lawson.

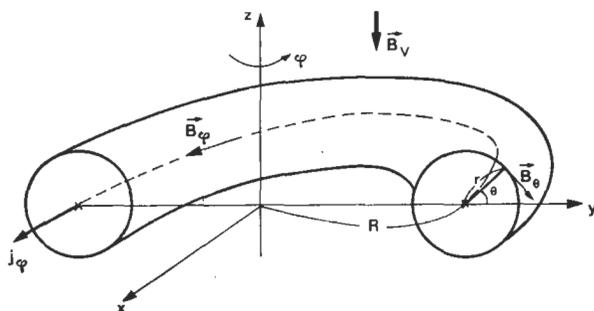


Fig. 3

### III. 3° Configuration « Tokamak ».

On complique la configuration magnétique en rajoutant une composante  $B_p$  (fig. 3), dite champ poloïdal, créée par une densité de courant électrique  $j_\varphi(r)$  circulant dans la direction azimutale dans le plasma lui-même. Ce courant est induit de l'extérieur en utilisant le plasma comme le secondaire d'un transformateur. Le plasma est contenu tout entier dans un rayon  $r \leq r_M$ . On fera l'approximation  $r_M \ll R$  dans la suite du problème.

a) Comment sont reliés  $B_p(r)$  et  $j_\varphi(r)$  ? On introduira le courant total à l'intérieur du cercle de rayon  $r$  :

$$\mathcal{J}(r) = \int_0^r 2\pi r' j_\varphi(r') dr'.$$

b) Montrer que les lignes de champ du champ total  $\mathbf{B} = \mathbf{B}_\varphi + \mathbf{B}_p$  s'enroulent sur des tores emboîtés les uns dans les autres que l'on appelle des surfaces magnétiques. Le long d'une ligne de champ à la distance  $r$ , montrer que :

$$\frac{d\varphi}{d\theta} = q(r)$$

et exprimer  $q(r)$  en fonction de  $B_\varphi$ ,  $r$ , et  $\mathcal{J}(r)$ . En pratique, on a  $q(0) \simeq 1$ ,  $q(r_M) \simeq 3$ . Quelle est la signification géométrique de  $q$  ?

c) Pour un champ  $B_\varphi = 5 \text{ teslas}$ , et un plasma de densité  $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , à  $k_B T = 10 \text{ keV}$ , et pour  $q(0) = 1$ , évaluer numérique-

ment  $j_\varphi(0)$  et le champ électrique inducteur  $E_\varphi$  nécessaire pour engendrer ce courant. On prendra la conductivité électrique du plasma égale à  $0,5 \cdot 10^9 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

III. 4° Décrire qualitativement le mouvement d'une particule chargée dans la configuration magnétique Tokamak. Montrer en particulier qu'au cours du mouvement le long d'une ligne de champ, le désastreux effet de dérive de la question III. 2° b) se compense exactement entre les portions de trajectoire situées de part et d'autre du plan équatorial du tore.

### III. 5° Particules piégées.

a) Montrer que le long d'une ligne de champ de la configuration Tokamak, le module du champ magnétique oscille entre deux valeurs extrêmes.

b) En déduire qu'il existe dans cette configuration un effet de miroirs magnétiques, et donc une classe de particules, dites piégées, dont la coordonnée azimutale  $\varphi$  reste bornée au cours du temps. En supposant isotropc la répartition des vitesses, évaluer la fraction de ces particules par rapport à l'ensemble de la population.

c) Montrer que pour ces particules piégées, l'effet déconfinant de dérive de la question III. 2° b) se compense entre diverses portions de leur trajectoire par le même mécanisme que pour les particules circulantes (question III. 4°) dont la coordonnée  $\varphi$  varie toujours dans le même sens.

b) Pour que l'on puisse effectivement parler de particules piégées, il faut qu'elles puissent faire plusieurs va-et-vient pendant le temps de piégeage calculé à la question III. 1° b). Vérifier qu'il en est bien ainsi pour un plasma à  $k_B T = 10 \text{ keV}$ ,  $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

### III. 6° Champ magnétique axial.

Il s'agit de montrer dans cette question que la stabilité du plasma dans une configuration Tokamak nécessite la présence d'un champ magnétique extérieur uniforme, d'ordre  $\frac{r_M}{R} B_\delta$ , dirigé le long de l'axe de symétrie du tore.

a) Montrer qu'en un point  $r$  la pression cinétique  $p(r)$  dans le plasma, équilibrant la pression magnétique radiale, satisfait l'équation :

$$\frac{dp}{dr} = - \frac{1}{\mu_0 r} B_\delta \frac{d}{dr} (r B_\delta).$$

On suppose que  $p(r_M) = 0$ . Montrer que la pression moyenne  $\bar{p}$  sur une section méridienne du tore vaut :

$$\bar{p} = \frac{[B_\delta(r_M)]^2}{2 \mu_0}.$$

b) Quelle est la résultante des forces de pression s'exerçant sur le volume de plasma compris entre deux sections méridiennes voisines, aux angles  $\varphi$  et  $\varphi + d\varphi$ ? Montrer que cette force tend à éloigner le plasma de l'axe de révolution.

c) On donne l'inductance  $L$  du plasma, considéré comme une spire conductrice circulaire :

$$L = \mu_0 R \left( \text{Ln} \frac{8R}{r_M} - 2 + \frac{l_i}{2} \right)$$

où  $l_i$  est l'inductance interne de la distribution de courant par unité de longueur le long du plasma :

$$l_i = \frac{\int_0^{r_M} B_\delta^2(r) 2\pi r dr}{\pi r_M^2 B_\delta^2(r_M)}$$

Montrer qualitativement que cette spire de courant a spontanément tendance à s'écartier de l'axe de révolution sous l'action du courant constant qui la parcourt. Calculer la force, correspondant à cet effet, qui s'exerce sur l'élément de spire compris entre les angles  $\varphi$  et  $\varphi + d\varphi$ .

d) Montrer que les effets des deux questions b) et c) précédentes peuvent être compensées exactement par l'adjonction d'un champ magnétique supplémentaire uniforme  $\mathbf{B}_V$ , dirigé le long de l'axe de révolution, de module :

$$B_V = \frac{r_M}{2R} \left( \text{Ln} \frac{8R}{r_M} - \frac{1}{2} + \frac{l_i}{2} \right) B_\delta(r_M).$$

### III. 7° *Durée de vie du plasma.*

Dans les questions précédentes, on a supprimé une à une les principales causes d'instabilité du plasma, grâce à des champs magnétiques appropriés. Dans cette question, on cherche un ordre de grandeur pour sa durée de vie, nécessairement finie, car il n'est pas en équilibre thermodynamique : les gradients de densité (et de température) entraînent une lente diffusion du plasma vers les parois. On supposera la température uniforme et on ne considérera que les effets de densité.

a) Soit  $n(r)$  la densité d'électrons (et d'ions) du plasma. On a naturellement  $n(r_M) = 0$ . Montrer qu'à cause de leur mouvement de giration dans le champ magnétique  $\mathbf{B}_\varphi$ , l'assemblée des électrons a, au point  $r$ , une vitesse non nulle dans la direction orthogonale à  $\mathbf{B}_\varphi$

et à  $\text{grad } n$ , proportionnelle à  $\frac{dn}{dr}$ , dont on donnera l'ordre de grandeur. Montrer qu'il en est de même pour les ions, à un signe près.

b) En déduire la force de friction correspondante entre l'assemblée des ions et celle des électrons, en utilisant le résultat de la question I. 4° a). On rapportera cette force de friction à une particule.

c) Utiliser alors la question II. 2° pour trouver un ordre de grandeur de la durée de vie (temps de confinement) du plasma. Comment ce temps de confinement se compare-t-il au critère de Lawson pour les caractéristiques physiques du plasma considéré dans ce problème ?

(On prendra  $\frac{dn}{dr} \simeq \frac{n}{r_M}$ ) On utilisera les valeurs numériques déjà données dans l'énoncé.

---

## SOLUTION

---

### I

#### I. 1° Critère de Lawson.

a) Soient  $\mathbf{v}_D$  et  $\mathbf{v}_T$  les vitesses du deuton et du triton dans leur référentiel du centre des masses :

$$m_D \mathbf{v}_D + m_T \mathbf{v}_T = \mathbf{0} \quad \mathbf{v}_D - \mathbf{v}_T = \mathbf{v} \quad (\text{vitesse relative})$$

d'où :

$$\mathbf{v}_D = \frac{m_T}{m_D + m_T} \mathbf{v} \quad \text{et} \quad \mathbf{v}_T = -\frac{m_D}{m_D + m_T} \mathbf{v}$$

et l'énergie cinétique du deuton dans ce référentiel :

$$\varepsilon_{c_D} = \frac{1}{2} m_D v_D^2 = \frac{1}{2} \frac{m_D m_T^2}{(m_D + m_T)^2} v^2.$$

La section efficace  $\sigma(v)$  est maximale pour  $v = v_0$  :

$$\left( \frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{11}{v_0^2 v} (v_0^2 - v^2) dv \right),$$

d'où l'énergie cinétique dans le C.M. :

$$\varepsilon_{c_D} = \frac{1}{2} \frac{m_D m_T^2}{(m_D + m_T)^2} v_0^2 = 200 \times \frac{9}{25} = 72 \text{ keV},$$

ce qui correspond à la température T telle que :

$$\frac{3}{2} k_B T = \varepsilon_{c_D}$$

d'où :  $T = 5,56 \cdot 10^8 \text{ K}.$

b) La fonction de distribution pour l'ensemble des deutons et des tritons, a pour expression dans le référentiel du laboratoire :

$$\begin{aligned} f(\mathbf{v}_D, \mathbf{v}_T) &= n_D n_T f_0(\mathbf{v}_D) f_0(\mathbf{v}_T) \\ &= n_D n_T \left( \frac{m_D m_T}{4 \pi^2 k_B^2 T^2} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m_D v_D^2}{2 k_B T} - \frac{m_T v_T^2}{2 k_B T} \right] \end{aligned}$$

Au lieu des vitesses  $\mathbf{v}_T$  et  $\mathbf{v}_D$ , utilisons :

la vitesse  $\mathbf{V}_G = \frac{m_D \mathbf{v}_D + m_T \mathbf{v}_T}{m_D + m_T}$  du centre des masses et la vitesse

relative  $\mathbf{v} = \mathbf{v}_D - \mathbf{v}_T$ , d'où il vient :

$$\mathbf{v}_D = \mathbf{V}_G + \frac{m_T}{m_D + m_T} \mathbf{v} \quad \text{et} \quad \mathbf{v}_T = \mathbf{V}_G - \frac{m_D}{m_D + m_T} \mathbf{v}.$$

On note que :  $d^3 \mathbf{v}_D d^3 \mathbf{v}_T = d^3 \mathbf{V}_G d^3 \mathbf{v}$  le jacobien du changement de variables, soit :

$$J = \begin{vmatrix} 1 & \frac{-m_D}{m_D + m_T} \\ 1 & \frac{m_T}{m_D + m_T} \end{vmatrix} \quad \text{étant égal à 1.}$$

Ainsi, en effectuant le changement de variables, on obtient :

$$f(\mathbf{v}_D, \mathbf{v}_T) d^3 \mathbf{v}_D d^3 \mathbf{v}_T = \dots$$

$$n_D n_T \left( \frac{m_D m_T}{4 \pi^2 k_B^2 T^2} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{\mu v^2}{2 k_B T} - \frac{(m_D + m_T) V_G^2}{2 k_B T} \right] d^3 \mathbf{v} d^3 \mathbf{V}_G$$

où  $\mu = \frac{m_D m_T}{m_D + m_T}$  est la masse réduite du système deuton - triton.

Pour obtenir la fonction de distribution  $f_1(\mathbf{v})$  pour la vitesse relative, on intègre l'expression précédente sur la variable  $\mathbf{V}_G$ , d'où l'expression demandée :

$$f_1(\mathbf{v}) = n_D n_T \left( \frac{\mu}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{\mu v^2}{2 k_B T} \right]$$

c) Le nombre de fusions par unité de temps et par unité de volume du plasma impliquant des particules de vitesse relative comprise entre  $\mathbf{v}$  et  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$  est :

$$\sigma(v) v f_1(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v}.$$

Cette expression découle de la définition même de la section efficace. D'où la puissance libérée par unité de volume :

$$W_F = E_o \iiint \sigma(v) v f_1(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v}$$

de la forme :

$$W_F = n_D n_T E_o w(T)$$

avec :

$$w(T) = \iiint \sigma(v) v \left( \frac{\mu}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{\mu v^2}{2 k_B T} \right] d^3 \mathbf{v}$$

$$= \frac{\sigma_0}{v_0^{11}} \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} I$$

où :

$$I = 4\pi \int_0^\infty v^{14} \exp \left[ - \left( \frac{5,5}{v_0^2} + \frac{\mu}{2k_B T} \right) v^2 \right] dv$$

(après intégration sur les variables angulaires).

L'intégration donne :

$$I = \pi^{3/2} \times \frac{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 9 \cdot 11 \cdot 13}{2^6} \left( \frac{5,5}{v_0^2} + \frac{\mu}{2k_B T} \right)^{-15/2}$$

Pour  $k_B T = 10 \text{ keV}$  :  $w(T) = 7 \cdot 10^{-5} v_0 \sigma_0 = 2,72 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ .  
Si on prend  $n_D = n_T = 0,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $W_F = 1,92 \cdot 10^5 \text{ w. m}^{-3}$   
( $E_0 = 17,6 \text{ MeV}$ ).

d) L'énergie volumique d'agitation thermique des deutons, des tritons et des électrons du plasma est égale à :

$$2(n_D + n_T) \frac{3}{2} k_B T,$$

le nombre total d'électrons étant égal à  $n_D + n_T$ . L'énergie récupérable pendant l'intervalle de temps  $\tau$  est :

$$\frac{1}{3} [3 k_B T (n_D + n_T) + W_F \tau].$$

Cette énergie doit être supérieure à l'énergie  $3 k_B T (n_D + n_T)$ , soit :

$$\frac{n_D n_T}{n_D + n_T} E_0 w(T) \tau > 6 k_B T.$$

Le membre de gauche est maximal pour  $n_D = n_T \left( = \frac{n}{2} \right)$ .

d'où la condition :

$$n \tau > \frac{24 k_B T}{E_0 w(T)} = h(T)$$

qui exprime le *critère de Lawson*.

Numériquement, pour  $k_B T = 10 \text{ keV}$ ,  $h(T) = 5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}$ .

I.2° a) Il s'agit d'une question très classique. Nous pouvons écrire :

— la conservation de l'énergie :

$$\frac{1}{2} m (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} = \frac{1}{2} m u^2,$$

— la conservation du moment cinétique par rapport à O :

$$m r^2 \dot{\varphi} = m q u$$

où  $\varphi$  est l'angle polaire.

La seconde équation permet d'éliminer le temps pour obtenir, après report dans la 1<sup>re</sup>, l'équation de la trajectoire, qui s'écrit sous forme différentielle :

$$\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{\sqrt{\frac{1}{q^2} + \frac{2q_1}{q^2 r} - \frac{1}{r^2}}} = d\varphi.$$

Par intégration de  $\frac{1}{r} = 0$  à  $\frac{1}{r} = \frac{q_1}{q^2}$  (maximum du radical), on obtient

$$\vartheta = 2 \text{ Arc sin } \frac{q_1}{\sqrt{q^2 + q_1^2}}$$

soit :

$$\frac{\vartheta}{2} = \text{Arc tg } \frac{q_1}{q} \quad (\text{fig. 1}).$$

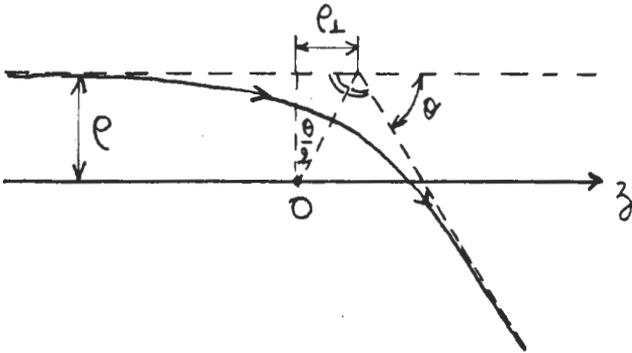


Fig. 1

b) La quantité de mouvement transférée par une particule vaut en module (fig. 2) :

$$2 m u \sin \frac{\vartheta}{2} = 2 m u \frac{q_1}{\sqrt{q^2 + q_1^2}}.$$

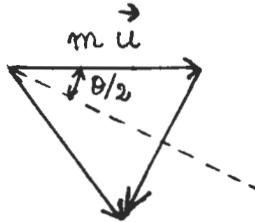


Fig. 2

Il suffit de considérer la projection sur l'axe Oz, soit :

$$2 m u \sin^2 \frac{\theta}{2} = 2 m u \frac{q^2_{\perp}}{q^2 + q^2_{\perp}}$$

car, seule, cette projection a une moyenne non nulle du fait de la symétrie de révolution autour de Oz.

Le nombre de collisions par unité de temps, dont le paramètre d'impact est compris entre  $q$  et  $q + dq$  vaut  $n_B u 2 \pi q dq$ , d'où la force totale s'exerçant sur la charge fixe, dirigée dans le sens positif de Oz :

$$\mathbf{F} = 4 \pi n_B u^2 m q^2_{\perp} \int_0^{\infty} \frac{q dq}{q^2 + q^2_{\perp}} \mathbf{u}_z.$$

Cette intégrale diverge logarithmiquement pour les grandes valeurs du paramètre d'impact (petits angles de déflexion).

### I.3° Force de friction coulombienne dans un plasma.

a) Cette question a déjà fait l'objet d'une solution détaillée dans le problème proposé en 1980 (B.U.P. N° 632, supplément p. 61). Le potentiel électrostatique  $V$  au voisinage d'un noyau

satisfait à l'équation de Poisson :  $\Delta V = -\frac{d(r)}{\epsilon_0}$  où  $d(r)$  est la

densité volumique de charge (dépendant de la distance  $r$  au noyau). On a, comme conséquence de la statistique de Boltzmann :

$$d(r) = n e \left[ \exp -\frac{eV(r)}{k_B T} - \exp \frac{eV(r)}{k_B T} \right]$$

où le premier terme correspond à la densité des noyaux, le second à la densité des électrons.

En supposant qu'on est toujours dans une région telle que  $eV(r) \ll k_B T$  (hypothèse à justifier *a posteriori*) :

$$d(r) \approx -\frac{2 n e^2}{k_B T} V(r)$$

d'où :

$$\Delta V - \frac{2 n e^2}{\epsilon_0 k_B T} V = 0$$

de solution :

$$V(r) = \frac{K}{r} \exp -\frac{r}{D} \quad \text{avec} \quad D^2 = \frac{\epsilon_0 k_B T}{2 n e^2}$$

K est une constante qu'on fixe de sorte que pour  $r \rightarrow 0$ , on voie la charge du noyau en entier, d'où  $K = \frac{e}{4 \pi \epsilon_0}$ .

D est la longueur de Debye du plasma. Pour  $r > D$ , le potentiel du noyau est pratiquement totalement écranté par les électrons qui l'entourent.

*Application numérique :*

$$\text{Avec } n = 10^{14} \text{ cm}^{-3} \quad \text{et} \quad \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T = 15 \text{ keV,}$$

on trouve  $D = 0,525 \cdot 10^{-4} \text{ m}$  et  $\varrho_{\perp} = 4,8 \cdot 10^{-14} \text{ m}$ .

Justifions l'approximation  $eV \ll k_B T$ . On n'a  $eV \approx k_B T$ , soit  $\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \approx 3 m u^2$  que pour  $r$  de l'ordre de grandeur de  $\varrho_{\perp}$ , c'est-à-dire à l'intérieur des noyaux, où précisément on commencerait à sentir le caractère non ponctuel de la charge du proton.

*b)* On exprime l'effet d'écran en disant que pour  $\varrho$  grand, l'intégrale divergente (I.2° *b*) est effectivement coupée à des paramètres d'impact de l'ordre de grandeur de D (ou

$\frac{D}{2}$ , ou  $\frac{D}{2}$ ..., ce qui est sans importance dans un logarithme).

On obtient ainsi le résultat de l'énoncé.

#### I.4° Conductivité électrique d'un plasma.

*a)* Quand on applique un champ électrique, l'assemblée des ions et celle des électrons se mettent en mouvement l'une par rapport à l'autre, mais en faisant en sorte que le centre de masse de l'ensemble reste fixe. Il s'ensuit que dans le référentiel du laboratoire, les vitesses de chacune des assemblées sont dans le rapport inverse des masses de leurs constituants. Pratiquement seuls, les électrons sont entraînés par le champ. La vitesse

du référentiel ( $R_e$ ) du centre des masses de l'assemblée des électrons se confond pratiquement avec  $\mathbf{v}$  (vitesse relative de l'assemblée des électrons par rapport à l'assemblée des ions). Si  $\mathbf{V}$  est la vitesse d'un électron dans le référentiel du laboratoire, sa vitesse dans ( $R_e$ ) est  $\mathbf{V} - \mathbf{v}$  et la fonction de distribution des électrons est :

$$f(\mathbf{V}) = n \left( \frac{m_e}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m_e (\mathbf{V} - \mathbf{v})^2}{2 k_B T} \right]$$

Par unité de volume, la force moyenne que les électrons exercent sur les ions devient donc :

$$\mathbf{F} = \frac{\lambda}{m_e} \frac{n^2 e^4}{4\pi \epsilon_0^2} \int \frac{\mathbf{V}}{|\mathbf{V}|^3} \left( \frac{m_e}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m_e (\mathbf{V} - \mathbf{v})^2}{2 k_B T} \right] d^3 \mathbf{V}$$

soit :

$$\mathbf{F} = \frac{\lambda}{m_e} \frac{n^2 e^4}{4\pi \epsilon_0^2} \left( \frac{m_e}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \mathbf{I}$$

avec :

$$\mathbf{I} = \int \frac{\mathbf{V}}{|\mathbf{V}|^3} \exp \left[ -\frac{m_e (\mathbf{V} - \mathbf{v})^2}{2 k_B T} \right] d^3 \mathbf{V}.$$

Par symétrie  $\mathbf{I}$  est colinéaire à  $\mathbf{v}$ . En négligeant  $\mathbf{v}^2$  devant  $\mathbf{V}^2$ , et en utilisant les coordonnées sphériques, le module  $I$  a pour expression :

$$I = \|\mathbf{I}\| = 2\pi \int_0^\infty \exp -\frac{m_e V^2}{2 k_B T} dV \int_0^\pi \sin \vartheta \cos \vartheta \exp \frac{m_e v V \cos \vartheta}{k_B T} d\vartheta$$

soit :

$$I = \frac{4}{3} \pi \int_0^\infty \frac{m_e v V}{k_B T} \exp \left[ -\frac{m_e V^2}{2 k_B T} \right] dV = \frac{4}{3} \pi v$$

d'où :

$$\mathbf{F} = \frac{\lambda}{m_e} \frac{n^2 e^4}{4\pi \epsilon_0^2} \left( \frac{m_e}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot \frac{4}{3} \pi \mathbf{v}.$$

La force demandée dans l'énoncé est  $-\mathbf{F}$ .

#### Remarque.

Dans le calcul précédent, on a supposé  $\lambda$  constant, indépendant de  $\mathbf{V}$ . En fait,  $\lambda$  dépend de  $\mathbf{V}$  par l'intermédiaire de  $q_\perp$  ( $\lambda = \text{Ln} \frac{D}{q_\perp}$ ). Cette approximation est légitimée par le fait qu'un logarithme a une variation lente ; l'approximation faite est

du même ordre que celle consistant à choisir  $q_{\perp}$  plutôt que  $2q_{\perp}$  ou  $\frac{q_{\perp}}{2}$  dans la définition de  $\lambda$ .

b) En régime stationnaire, on a en module :  $F = n e E$ . On voit donc que  $v$  est proportionnel à  $E$ . La conductivité  $\sigma_{el}$ , définie par  $n v e = \sigma_{el}$  vaut ainsi :

$$\sigma_{el} = \frac{3 \epsilon_0^2 (2 \pi k_B T)^{3/2}}{\lambda e^2 m_e^{1/2}}.$$

Numériquement :  $\lambda = 20,81$ ,  $\sigma_{el} = 0,46 \cdot 10^9 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$  supérieure à celle du cuivre. La puissance dissipée par unité de volume du plasma est  $\sigma_{el} E^2$  soit  $4,6 \cdot 10^6 \text{ w} \cdot m^{-3}$ .

### I.5° Temps de collision.

$$a) \text{ Pour une collision } \|\Delta \mathbf{V}\| = 2V \sin \frac{\phi}{2} = 2V \frac{q_{\perp}}{\sqrt{q^2 + q_{\perp}^2}}$$

$$(\text{question I.2° b) d'où } (\Delta \mathbf{V})^2 = 4V^2 \frac{q_{\perp}^2}{q^2 + q_{\perp}^2}.$$

Pour obtenir la fluctuation demandée, on intègre sur  $q$  et on multiplie par le nombre de collisions par seconde,  $nV$  :

$$\langle (\Delta \mathbf{V})^2 \rangle = nV^3 8\pi \int_0^{\infty} \frac{q_{\perp}^2 q dq}{q^2 + q_{\perp}^2}$$

intégrale divergente identique à celle du I.2° b) et traitée de la même façon, soit :

$$\langle (\Delta \mathbf{V})^2 \rangle = \frac{n e^4}{2 \pi \epsilon_0^2 m_e^2 V} \lambda = 8 \pi n V^3 q_{\perp}^2 \lambda$$

grandeur homogène à une (longueur)<sup>2</sup>  $\times$  (temps)<sup>-3</sup>.

b) On obtient un ordre de grandeur du temps de collision  $t_c$  en écrivant que :

$$\langle (\Delta \mathbf{V})^2 \rangle t_c \approx V^2.$$

En prenant pour  $V$ , la vitesse quadratique moyenne à la température considérée, soit :

$$\frac{1}{2} m_e V^2 = \frac{3}{2} k_B T \text{ (d'où } V = 7,3 \cdot 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}\text{),}$$

on obtient :

$$t_c \approx \frac{1}{8 \pi n V q_{\perp}^2 \lambda} = 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ s} \quad \text{avec} \quad q_{\perp} = 4,8 \cdot 10^{-14} \text{ m}.$$

## II. PARTICULES DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE

II. 1° a) Nous nous bornerons à donner les résultats de cette question très classique. On a :

$$m_e \frac{v_{\perp}^2}{\varrho_L} = e B v_{\perp} \Rightarrow \varrho_L = \frac{m_e v_{\perp}}{e B}.$$

Application numérique :

$$\varrho_L = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ m}, \quad \omega = \frac{e B}{m_e} = 7,1 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}.$$

On note que  $\omega \gg t_c^{-1}$ ; les collisions sont rares sur un temps de l'ordre de la période cyclotron. Ceci est vrai également pour les ions. On peut ainsi négliger les collisions et considérer les particules comme indépendantes.

b) Chaque particule, du fait de son mouvement cyclotronique, se comporte comme une petite spire de courant de moment magnétique  $\mu = SI$  avec :

$$S = \pi \varrho_L^2 \text{ surface de la spire,}$$

$$I = \frac{e v_{\perp}}{2 \pi \varrho_L} \text{ intensité dans la spire}$$

d'où  $\mu = \frac{1}{2} \frac{m v_{\perp}^2}{B}$  où  $m$  est la masse de la particule (ion

ou électron). On voit donc qu'à l'équilibre thermique,  $\mu$  a une même valeur pour les ions et pour les électrons et que les deux contributions s'ajoutent. Du fait de cette densité de moments magnétiques, le plasma se comporte comme un milieu *diamagnétique* car les moments magnétiques sont orientés en sens contraire du champ magnétique qui les génère (c'est un aspect de la loi de Lenz). Evaluons l'ordre de grandeur du champ magnétique  $\Delta B$  créé par ces dipôles. Nous considérons un cylindre infiniment long, de rayon quelconque rempli de ces dipôles avec une densité de  $n$  dipôles par unité de volume. Chaque dipôle a un moment magnétique  $\mu$ . La densité surfacique de courant équivalente circulant sur la surface du cylindre est  $n \mu$ . (en  $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ ) et donc le champ magnétique uniforme créé à l'intérieur de ce solénoïde est  $n \mu_0 \mu$ .

Numériquement, pour  $\frac{1}{2} m v^2 = 10 \text{ keV}$ ,  $\mu = 4 \cdot 10^{-16} \text{ A} \cdot \text{m}^2$

**Remarque.**

Il n'y a pas contradiction avec le théorème de van LEEUWEN interdisant le para ou diamagnétisme en mécanique statistique classique, car le plasma n'est pas à l'équilibre thermodynamique (gradients de densité en particulier, voir III. 7°).

et  $\Delta B \approx n \mu_0 \mu = 5 \cdot 10^{-2}$  T, soit une susceptibilité de l'ordre de 0,01 en valeur absolue.

II. 2° Dans un changement de repère galiléen, les formules de transformation des champs électrique et magnétique sont, dans la limite non relativiste :

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \mathbf{V} \wedge \mathbf{B} \quad \mathbf{B}' = \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \mathbf{V} \wedge \mathbf{E}$$

[ $\mathbf{V}$  : vitesse du référentiel ( $R'$ ) par rapport au référentiel ( $R$ )]. On choisit  $\mathbf{V}$  de sorte que  $\mathbf{E}' = \mathbf{0}$  et  $\mathbf{B}' // \mathbf{B}$ , soit :

$$\mathbf{V} \wedge \mathbf{B} = -\mathbf{E} \text{ (ce qui exige effectivement } \mathbf{E} \perp \mathbf{B})$$

$$\text{et } \mathbf{V} \wedge \mathbf{E} // \mathbf{B}.$$

Dans ces conditions,  $\mathbf{V} = \mathbf{V}_f = \frac{\mathbf{E} \wedge \mathbf{B}}{B^2}$  et dans le référen-

tiel ( $R'$ ) où  $\mathbf{E}' = \mathbf{0}$ , le mouvement des électrons est hélicoïdal autour de la direction de  $\mathbf{B}'$ , donc de  $\mathbf{B}$ .

II. 3° a) La composante de  $\text{grad } \|\mathbf{B}\|$  le long de  $\mathbf{t}$ , soit  $\frac{\partial B}{\partial s}$  est triviale. Pour calculer la composante sur  $\mathbf{n}$  (fig. 3), on calcule

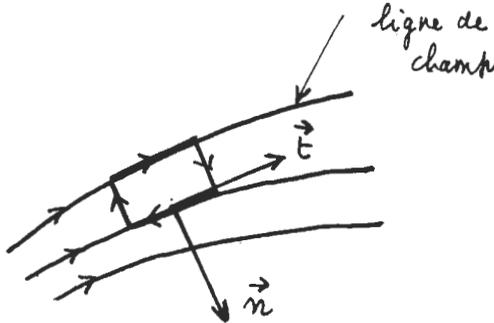
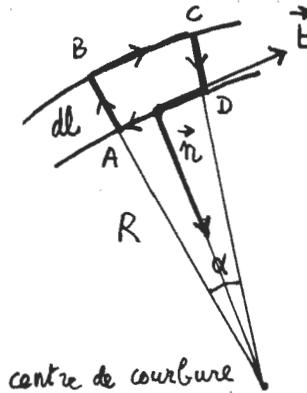


Fig. 3

la circulation de  $\mathbf{B}$  sur le petit contour indiqué, dans lequel il y a deux côtés le long de lignes de champ et deux autres orthogonaux aux lignes de champ. La distribution de courant étant tangente en chaque point aux lignes de champ, son flux à travers le petit contour est nulle, et donc aussi la circulation de  $\mathbf{B}$  le long de ce contour. Les deux côtés du contour le long des lignes de champ permettent donc de relier les valeurs de  $\|\mathbf{B}\|$  sur deux lignes de champ voisines, qui sont donc différentes pour

$$\frac{1}{R} \neq 0 \text{ (fig. 4).}$$



centre de courbure

$$AD = R\alpha$$

$$BC = (R + dl)\alpha$$

Fig. 4

Ainsi :

$$\| \mathbf{B} \| R \alpha = (\| \mathbf{B} \| - \mathbf{n} \cdot \text{grad} \| \mathbf{B} \| dl) (R + dl) \alpha$$

exprime que la circulation de  $\mathbf{B}$  est nulle sur le contour. On

en déduit la composante de  $\text{grad} \| \mathbf{B} \|$  sur  $\mathbf{n}$ , soit  $\frac{\| \mathbf{B} \|}{R} = \frac{\mathbf{B}}{R}$ .

b) On écrit la conservation du flux magnétique, soit  $\text{div} \mathbf{B} = 0$ , soit que le flux de  $\mathbf{B}$  à travers un petit cylindre de

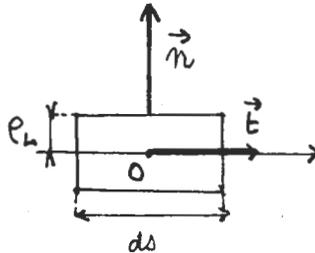


Fig. 5

rayon  $r_L$  centré sur  $\mathbf{t}$  est nul (fig. 5), d'où :

$$\pi r_L^2 [\mathbf{B}(s) - \mathbf{B}(s + ds)] \cdot \mathbf{t} = 2\pi r_L ds B_{\perp}$$

( $B_{\perp}$  composante de  $\mathbf{B}$  orthogonale à  $\mathbf{t}$  à la distance  $q_L$  de la ligne de champ considérée). On obtient la relation demandée :

$$B_{\perp} = -\frac{q_L}{2} \frac{\partial B}{\partial s}. \text{ Les lignes de champ vont en s'évasant quand}$$

on se dirige vers les zones de champ plus faible, en se rapprochant vers les zones de champ plus intense (fig. 6).

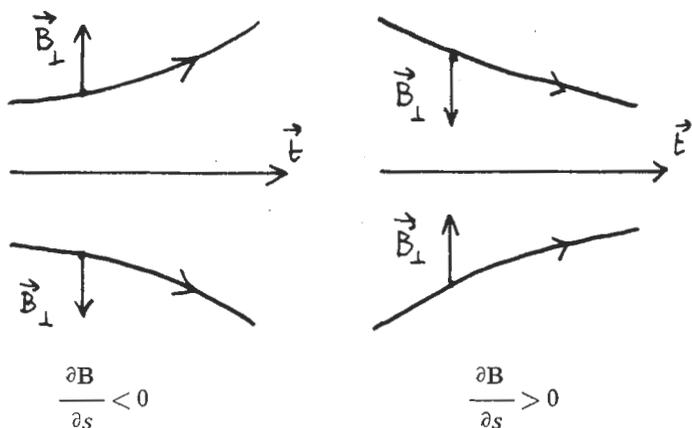


Fig. 6

c) La composante  $B_{\perp} = -\frac{q_L}{2} \frac{\partial B}{\partial s} \mathbf{n}$  introduit une force :

$$\mathbf{F}_{//} = -e \mathbf{v}_{\perp} \wedge \mathbf{B}_{\perp} = -\frac{1}{2} e q_L \frac{\partial B}{\partial s} v_{\perp} \mathbf{t} \text{ (fig. 7)}$$

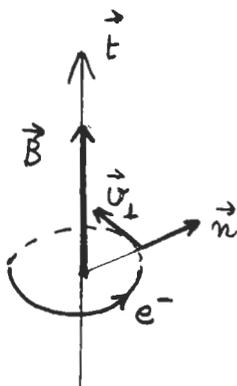


Fig. 7

d'où :

$$\frac{dv_{//}}{dt} = \frac{F_{//}}{m_e} = -\frac{1}{2 m_e} e \varrho_L v_{\perp} \frac{\partial B}{\partial s} = -\frac{v_{\perp}^2}{2 B} \frac{\partial B}{\partial s} \left( \varrho_L = \frac{m_e v_{\perp}}{e B} \right)$$

D'autre part, l'énergie cinétique des particules se conserve, d'où :

$$v_{//}^2 + v_{\perp}^2 = \text{cte}$$

soit :

$$v_{//} \frac{dv_{//}}{dt} + v_{\perp} \frac{dv_{\perp}}{dt} = 0.$$

En substituant l'expression obtenue pour  $\frac{dv_{//}}{dt}$ , il vient :

$$v_{\perp} \frac{dv_{\perp}}{dt} - \frac{v_{\perp}^2}{2 B} \frac{\partial B}{\partial s} \frac{ds}{dt} = 0 \quad \left( v_{//} = \frac{ds}{dt} \right)$$

d'où :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{v_{\perp}^2}{B} \right) = 0.$$

Or, le flux à travers une spire du mouvement cyclotronique est  $\pi \varrho_L^2 B = \pi \frac{m^2 v_{\perp}^2}{e^2 B}$ , qui est donc bien une quantité conservée : le mouvement s'effectue ainsi sur des tubes de champ.

d) Si on tient compte maintenant du rayon de courbure R, cela entraîne l'apparition du terme centrifuge  $-\frac{m_e v_{//}^2}{R} \mathbf{n}$ .

D'autre part, par suite du terme  $\frac{\mathbf{n}}{R} B$  dans  $\mathbf{grad} \parallel \mathbf{B} \parallel$ , la particule passe successivement dans des régions de champ plus faible et plus fort au cours de son mouvement cyclotronique. Il en résulte une composante moyenne de la force le long de  $\mathbf{n}$ .

En M (fig. 8), le champ magnétique, très approximativement parallèle à  $\mathbf{t}$  a pour composante suivant  $\mathbf{t}$  :

$$\mathbf{B} + \frac{B}{R} \varrho_L \cos \vartheta \quad (d \parallel \mathbf{B} \parallel = \mathbf{grad} \parallel \mathbf{B} \parallel \cdot \vec{\varrho}_L = \frac{B}{R} \varrho_L \cos \vartheta).$$

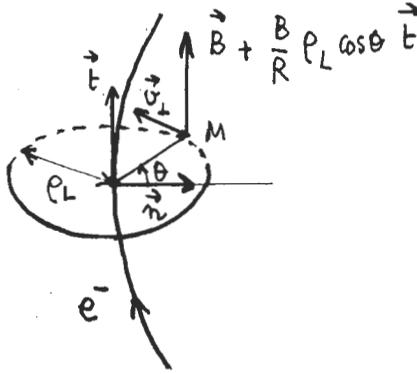


Fig. 8

La force correspondante s'exerçant sur l'électron est :

$$\mathbf{f} = -e \begin{pmatrix} -v_{\perp} \sin \theta \\ v_{\perp} \cos \theta \\ 0 \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B + \frac{B}{R} \rho_L \cos \theta \end{pmatrix}$$

La seule composante non nulle en moyenne sur un tour est dirigée suivant  $\mathbf{n}$  et :

$$\langle \mathbf{f} \rangle = -\frac{1}{2\pi} \frac{q_L e v_{\perp}}{R} \mathbf{n} \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta d\theta = -\frac{1}{2} \frac{e q_L v_{\perp} B}{R} \mathbf{n},$$

soit  $\langle \mathbf{f} \rangle = -\mu \frac{B}{R} \mathbf{n}$ . On peut retrouver rapidement ce résultat en considérant l'énergie d'interaction magnétique  $-\vec{\mu} \cdot \mathbf{B}$  d'un dipôle de moment magnétique  $\vec{\mu}$  avec le champ  $\mathbf{B}$ .

Au total, la courbure  $\frac{1}{R}$  introduit la force :

$$\mathbf{F} = -\left[ \frac{m_e v_{\parallel}^2}{R} + \frac{1}{2} \frac{e q_L v_{\perp} B}{R} \right] \mathbf{n}$$

d'où une vitesse de dérive  $v_D$  (question II.2°).

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_D &= \frac{-\frac{\mathbf{F}}{e} \wedge \mathbf{B}}{B^2} = \frac{1}{R e B} \left( m_e v_{//}^2 + \frac{1}{2} e q_L v_{\perp} B \right) \mathbf{n} \wedge \mathbf{t} \\ &= -\frac{q_L v_{\perp}}{2 R} \left( 1 + 2 \frac{v_{//}^2}{v_{\perp}^2} \right) \mathbf{b}. \end{aligned}$$

Pour un ion, on notera que la force  $\mathbf{F}$  reste inchangée, mais dans la formule donnant  $\mathbf{v}_D$ , il faut changer  $-e$  en  $+e$ . La vitesse de dérive est donc opposée à la précédente.

### III. PIÈGES MAGNÉTIQUES POUR PLASMA

#### III. 1° Miroirs magnétiques.

a) La conservation de l'énergie cinétique s'écrit :

$$\frac{1}{2} m v_{//}^2 + \mu B = \text{cte} \quad \left( \mu = \frac{1}{2} \frac{m v_{\perp}^2}{B} \right)$$

$\mu$  étant constant,  $v_{//}$  et  $B$  varient en sens contraire. La particule ne peut s'échapper si :

$$\frac{1}{2} m v_{//0}^2 + \mu B_{\min} < \mu B_{\max}$$

d'où, avec  $\mu = \frac{1}{2} \frac{m v_{\perp 0}^2}{B_{\min}}$ , la condition de l'énoncé.

Les autres particules s'échappent par les extrémités. La distribution des vitesses étant supposée initialement isotrope, la fraction des particules piégées est la fraction de surface de la sphère qui n'est pas située dans un cône de demi-angle au sommet  $\theta$ , avec :

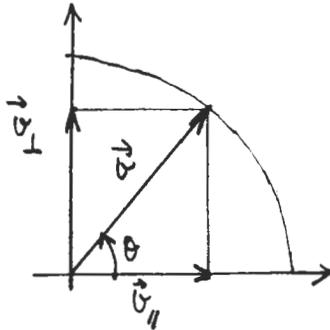


Fig. 9

$$\cotg \vartheta = \left( \frac{B_{max} - B_{min}}{B_{min}} \right)^{1/2}$$

Cette fraction est :

$$\cos \vartheta = \left( 1 - \frac{B_{min}}{B_{max}} \right)^{1/2}$$

b) D'après I. 5° b), une particule initialement piégée, peut, à la suite de collisions aléatoires se retrouver à l'intérieur du cône précédemment défini et donc s'échapper. Ce temps est de l'ordre du temps de collision  $t_c$  calculé dans cette question, soit environ  $10^{-4}$  s pour  $n = 10^{14}$  cm $^{-3}$ . Ainsi,

$$n t_c \approx 10^{20} \times 10^{-4} = 10^{16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Il manque un facteur de l'ordre de  $10^4$  pour satisfaire au critère de Lawson avec des densités de l'ordre de  $10^{14}$  cm $^{-3}$ .

### III. 2° Configuration toroïdale.

a) On applique le théorème d'Ampère :

$$2\pi(R + r \cos \vartheta) B_\varphi = \mu_0 N I.$$

Pour  $r \ll R$  et  $B_\varphi = 5$  T,  $N I = 2,5 \cdot 10^7$  A. tour.

b) Si on applique le résultat de la question II. 3° d), on voit que les électrons et les ions sont précipités dans des directions opposées, parallèlement à l'axe de révolution du tore avec une vitesse :

$$v_D \approx \frac{q_L v_\perp}{2R} = \frac{m v_\perp^2}{2eRB} \approx \frac{k_B T}{eRB}.$$

On obtient le temps de confinement  $\tau_c$  en écrivant :

$$\tau_c v_D \approx r_M$$

soit :

$$\tau_c = \frac{r_M R e B}{k_B T}.$$

Numériquement,  $\tau_c \approx 10^{-4}$  s et il manque encore un facteur de l'ordre de  $10^4$  pour satisfaire au critère de Lawson.

### III. 3° Configuration « Tokamak ».

a)  $B_\vartheta$  et  $j_\varphi$  sont reliés par le théorème d'Ampère : dans l'approximation  $r_M \ll R$ , on a pratiquement affaire localement à un cylindre :  $B_\vartheta$  est une fonction de  $r$  seulement et :

$$2\pi r B_\vartheta = \mu_0 \mathcal{J}(r) = \mu_0 \int_0^r 2\pi r' j_\varphi(r') dr'.$$

b) Pour l'approximation  $r_M \ll R$ ,  $B_\varphi$  est constant sur tout le volume du tore, soit  $B_\varphi = \frac{\mu_0 N I}{2 \pi R}$ . Localement, le tore se confond pratiquement avec un cylindre sur lequel les lignes de champ forment des hélices le long desquelles on a :

$$\frac{R d\varphi}{r d\theta} = \frac{B_\varphi}{B_\theta}$$

d'où :

$$\frac{d\varphi}{d\theta} = \frac{r}{R} \cdot \frac{\mu_0 N I}{2 \pi R} \cdot \frac{2 \pi r}{\mu_0 \mathcal{J}(r)} = \frac{r^2}{R^2} \frac{N I}{\mathcal{J}(r)} = q(r).$$

Pour  $r \rightarrow 0$  :  $\mathcal{J}(r) \approx \pi r^2 j_\varphi(0)$  et

$$q(0) = \frac{N I}{\pi R^2 j_\varphi(0)}.$$

c) Numériquement, si  $q(0) = 1$ ,  $j_\varphi(0) = \frac{N I}{\pi R^2} = 8 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ .

Physiquement,  $q$  appelé « facteur de sécurité », représente le nombre de grands tours (sur le tore) que doit faire un observateur en suivant une ligne de champ pour effectuer un petit tour sur une surface magnétique torique.

Avec  $\sigma_{el} = 0,5 \cdot 10^9 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , le champ électrique est

$$E_\varphi = \frac{j_\varphi(0)}{\sigma_{el}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}.$$

III. 4° En première approximation, une particule chargée se meut sur un tube de champ de rayon  $\varrho_L \ll r_M$ . L'enroulement des lignes de champ la fait passer continuellement de la face supérieure à la face inférieure du tore, et inversement. Quand elle est sur la surface supérieure du tore, par exemple, la vitesse de dérive  $\mathbf{v}_D$  (III. 2° b) la fait passer d'une surface magnétique de rayon  $r$  à une surface de rayon légèrement supérieur  $r + dr$  (si on suppose cette vitesse dirigée suivant  $Oz$  positif). Lorsque la particule se retrouve sur la face inférieure du tore, la vitesse  $\mathbf{v}_D$ , cette fois, la ramène sur la surface magnétique de rayon  $r$ . On annule ainsi, en moyenne, l'effet de dérive désastreux.

III. 5° *Particules piégées.*

a) On a :  $\|\mathbf{B}\| = (B_\varphi^2 + B_\theta^2)^{1/2}$ . Le champ  $B_\theta$  est d'ordre  $\frac{r}{R}$  par rapport à  $B_\varphi$  et en développant  $\|\mathbf{B}\|$  à l'ordre le plus

bas non trivial en  $\frac{r}{R}$ , on peut se contenter des variations de  $B_\varphi$ , soit :

$$\| \mathbf{B} \| \approx \frac{\mu_0 N I}{2 \pi R} \left( 1 - \frac{r}{R} \cos \vartheta + 0 \left( \frac{r^2}{R^2} \right) \right)$$

d'où les valeurs extrêmes :

$$B_{max} = \frac{\mu_0 N I}{2 \pi R} \left( 1 + \frac{r}{R} \right) \quad B_{min} = \frac{\mu_0 N I}{2 \pi R} \left( 1 - \frac{r}{R} \right)$$

b) Les particules qui ont une vitesse  $v_{//}$  assez faible par rapport à  $v_\perp$  peuvent donc se trouver piégées sur une portion de ligne de champ entre deux points où  $\| \mathbf{B} \| = B_{max}$ . On voit que  $B_{max}$  est obtenu par  $\vartheta = \pm \pi$  (à  $2 k \pi$  près). Le long d'une ligne de champ,  $\vartheta$  et  $\varphi$  sont reliés linéairement par  $q = \frac{d\varphi}{d\vartheta}$  et donc

si la particule oscille sur une ligne de champ avec :

$$-\pi < -\vartheta_0 \leq \vartheta \leq \vartheta_0 < \pi,$$

la variation correspondante de  $\varphi$  reste bornée, d'amplitude  $2 q \vartheta_0$ . D'après la question III.1° a), la fraction des particules piégées est, à la distance  $r$  :

$$\left( 1 - \frac{B_{min}}{B_{max}} \right)^{1/2} \approx \left( \frac{2r}{R} \right)^{1/2}$$

On peut aussi calculer la fraction de la population *totale* en moyennant cette quantité sur  $r$ , soit :

$$\frac{1}{\pi r_M^2} \int_0^{r_M} 2 \pi r \left( \frac{2r}{R} \right)^{1/2} dr = \frac{4 \sqrt{2}}{5} \left( \frac{r_M}{R} \right)^{1/2} \approx 50 \%$$

qui est une fraction non négligeable.

c) Les particules ainsi piégées forment donc une fraction assez importante du plasma et il faut s'assurer que pour elles aussi l'effet déconfinant de dérive de la question III.2° b) se compense entre les diverses portions de la trajectoire. Pour cela, le raisonnement est exactement le même que pour les particules non confinées (III.4°). Si pour  $\vartheta > 0$ , par exemple, la vitesse de dérive  $v_D$  fait passer une particule de la surface magnétique  $r$  à la surface  $r + dr$ , cette même vitesse de dérive provoque le mouvement inverse pour  $\vartheta < 0$  (d'après la question précédente,  $\vartheta$  oscille entre  $\pm \vartheta_0$ ).

d) Pour les ions, la vitesse quadratique moyenne est environ  $4 \cdot 10^6$  m. s<sup>-1</sup> et elle est encore plus élevée pour les électrons. Pendant le temps de piégeage qui est de l'ordre de  $10^{-4}$  s (III. 1° b), la distance parcourue par les ions est de l'ordre de 400 m, ce qui est beaucoup plus que la longueur d'une ligne de champ entre deux points où  $\|\mathbf{B}\|$  est maximum, laquelle est comparable à la circonférence  $2\pi R$  du tore.

III. 6° Si on suppose  $r_M \ll R$ , le tore devient un cylindre et on utilise donc des coordonnées cylindriques. Le courant de densité  $\mathbf{j}_\varphi$  qui circule dans le tore se meut dans le champ  $\mathbf{B}$ , dont la composante  $B_\vartheta$  est orthogonale à  $\mathbf{j}_\varphi$  et la force de Laplace résultante tend à comprimer le plasma radialement (direction  $r$ ): c'est le phénomène de striction magnétique. En régime stationnaire, cette force doit donc être équilibrée par une force de pression. En étudiant l'équilibre d'une petite portion de la couronne limitée par les rayons  $r$  et  $r + dr$ , on trouve :

$$\frac{dp}{dr} = -j_\varphi B_\vartheta \quad \text{avec} \quad j_\varphi = \frac{1}{\mu_0 r} \frac{d}{dr} (r B_\vartheta) \quad (\text{III. 3° a})$$

d'où :

$$\frac{dp}{dr} = - \frac{1}{\mu_0 r} B_\vartheta \frac{d}{dr} (r B_\vartheta).$$

En supposant qu'au bord du plasma ( $r = r_M$ )  $p = 0$  (ceci revient à dire que le champ magnétique à lui seul confine le plasma et que les parois du récipient ne sont pas touchées par les particules du plasma), on obtient :

$$p(r) = \frac{1}{\mu_0} \int_r^{r_M} \frac{B_\vartheta(r')}{r'} \frac{d}{dr'} (r' B_\vartheta) dr'.$$

Pour calculer la pression moyenne  $\bar{p}$ , on intègre une seconde fois :

$$\bar{p} = \frac{1}{\pi r_M^2} \int_0^{r_M} 2\pi r p(r) dr.$$

En intégrant par parties :

$$\bar{p} = \frac{1}{r_M^2} (r^2 p)_0^{r_M} - \frac{1}{r_M^2} \int_0^{r_M} r^2 \frac{dp}{dr} dr$$

soit :

$$\bar{p} = \frac{1}{\mu_0 r_M^2} \int_0^{r_M} r B_\vartheta \frac{d}{dr} (r B_\vartheta) dr = \frac{1}{2\mu_0} B_\vartheta(r_M)^2.$$

b) La résultante des forces de pression est non nulle à cause de la courbure du tore et vaut :

$$df_p = \pi r_M^2 \bar{p} d\varphi.$$

Elle est dirigée vers l'extérieur du tore.

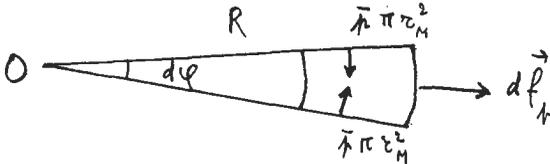


Fig. 10

En remplaçant  $\bar{p}$  par son expression :

$$df_p = \frac{\pi r_M^2}{2\mu_0} [B_\theta(r_M)]^2 d\varphi.$$

c) On peut voir cela de plusieurs façons : un circuit cherche à maximiser le flux magnétique qui le traverse, et donc dans le cas d'une simple spire circulaire, à augmenter de rayon. On peut aussi raisonner directement sur les forces et on voit que la résultante des forces agissant sur une petite portion de la spire, par suite de son interaction avec le champ magnétique créé par le reste de la spire, tend effectivement à écarter cette portion de la spire de l'axe de révolution.

*Rappel.*

Soit une spire de coefficient d'auto-induction  $L$  parcourue par un courant d'intensité  $I$  *maintenu constant*. Evaluons le travail  $\delta W_{em}$  des forces électromagnétiques s'exerçant sur la spire (ceci en l'absence de champ magnétique extérieur) lorsqu'on déforme la spire de sorte que  $L$  varie de  $dL$ . L'énergie magnétique de la

spire varie de  $dU = d\left(\frac{1}{2} L I^2\right) = \frac{1}{2} I^2 dL$ . Cette variation  $dU$

est égale à la somme du travail  $\delta W_{op}$  fourni par l'opérateur pour déformer la spire et du travail  $\delta W_G$  fourni par la f.é.m.  $e'$  nécessaire pour maintenir  $I$  constant. On a :

$$\delta W_G = e' I dt \quad \text{avec} \quad e' = -e = -\left(-\frac{d}{dt} L I\right) = I \frac{dL}{dt}$$

soit : 
$$\delta W_G = I^2 dL.$$

On en déduit :

$$\delta W_{op} = dU - \delta W_G = -\frac{1}{2} I^2 dL.$$

La transformation étant réversible,  $\delta W_{op} = -\delta W_{em}$ , d'où :

$\delta W_{em} = \frac{1}{2} I^2 dL$ . Ce résultat nous permet de calculer la force  $df_m$  agissant sur le volume de plasma compris entre  $\varphi$  et  $\varphi + d\varphi$ .

Lorsque  $R$  augmente de  $dR$ , le travail des forces électromagnétiques qui s'exercent sur l'élément de tore est :

$$\delta^2 W_{em} = df_m dR = \frac{1}{2} I^2 \delta^2 \Omega \quad \text{avec} \quad I = \mathcal{J}(r_M)$$

et :

$$\delta^2 \Omega = \frac{d\varphi}{2\pi} \frac{dL}{dR} dR$$

soit :

$$df_m = \frac{\mu_0}{4\pi} \mathcal{J}(r_M)^2 \left( \text{Ln} \frac{8R}{r_M} - 1 + \frac{l_i}{2} \right) d\varphi.$$

$$\text{De :} \quad B_\vartheta(r_M) = \frac{\mu_0 \mathcal{J}(r_M)}{2\pi r_M},$$

on tire :

$$df_m = \frac{1}{2} \mathcal{J}(r_M) B_\vartheta(r_M) r_M \left( \text{Ln} \frac{8R}{r_M} - 1 + \frac{l_i}{2} \right) d\varphi.$$

D'autre part, la force calculée à la question III.6° b) peut se réécrire :

$$df_p = \frac{1}{4} \mathcal{J}(r_M) B_\vartheta(r_M) r_M d\varphi.$$

Les forces  $df_m$  et  $df_p$  sont de même sens. Au total, la force tendant à éloigner le plasma de l'axe du tore est :

$$df = df_m + df_p = \frac{1}{2} \mathcal{J}(r_M) B_\vartheta(r_M) r_M \left( \text{Ln} \frac{8R}{r_M} - \frac{1}{2} + \frac{l_i}{2} \right) d\varphi.$$

Cette force peut être compensée par la force de Laplace  $df_V$  provenant de l'interaction entre le courant  $\mathcal{J}$  et un champ magnétique extérieur uniforme  $B_V$  parallèle à l'axe du tore, soit :

$$df_V = \mathcal{J}(r_M) B_V R d\varphi.$$

En égalant les deux forces, on obtient l'expression de l'énoncé pour  $B_V$ .

III.7° a) On examine, en un point M de  $r$  donné, les électrons qui passent. Ils décrivent (en projection sur le plan de la fig. 1) des cercles de rayon  $\varrho_L$  centrés à  $r \pm \varrho_L$ . La densité variant en fonction de  $r$ , il n'y a pas le même nombre d'électrons avec la vitesse  $v$  (en M) qu'avec la vitesse  $-v$ . Typiquement, l'ordre de grandeur de la vitesse moyenne de l'assemblée des électrons est ainsi :

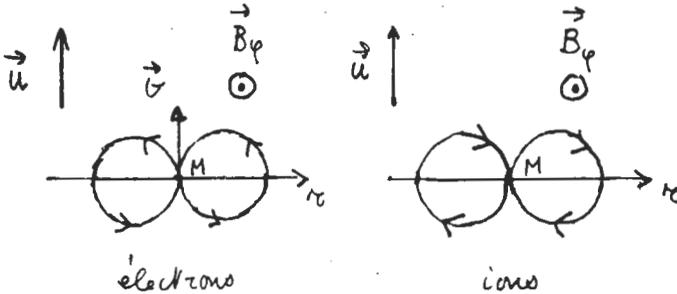


Fig. 11

$$\frac{1}{n} [n(r - \varrho_L) v_{\perp} - n(r + \varrho_L) v_{\perp}] \mathbf{u}$$

( $\mathbf{u}$  : vecteur unitaire, fig. 11), soit en développant et en remplaçant  $\varrho_L$  par sa valeur :

$$-2 \frac{m_e v_{\perp}^2}{e B_{\varphi}} \frac{1}{n} \frac{dn}{dr} \mathbf{u}$$

ou encore :

$$-4 \frac{k_B T}{e B_{\varphi}} \frac{1}{n} \frac{dn}{dr} \mathbf{u} \quad \left( \frac{1}{2} m_e v_{\perp}^2 = \frac{2}{3} \times \frac{3}{2} k_B T = k_B T \right)$$

Le même résultat est obtenu en raisonnant sur les ions mais avec le signe opposé. On en déduit donc une vitesse relative en M de l'assemblée des électrons par rapport à l'assemblée des ions,

$$\text{soit } -8 \frac{k_B T}{e B_{\varphi}} \frac{1}{n} \frac{dn}{dr} \mathbf{u} \text{ (le coefficient 8 étant en fait purement}$$

conventionnel et sans signification particulière). Cette vitesse est (fig. 10) perpendiculaire à  $B_{\varphi}$  et à  $\text{grad } n$ .

b) La force de friction s'obtient en appliquant le résultat de la question I.4° a) à cette vitesse et en divisant par  $n$  pour obtenir la force de friction par particule. On obtient ainsi pour

la force de friction exercée en moyenne par un électron sur un ion :

$$\mathbf{f} \approx -\lambda \frac{n e^4}{4 \pi \epsilon_0^2} \left( \frac{m_e}{2 \pi k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{e B_\varphi} \frac{1}{n} \frac{dn}{dr} \mathbf{u}.$$

c) Cette force de friction est perpendiculaire à  $\mathbf{B}_\varphi$  et donc, d'après la question II.2°, entraîne une dérive. Raisonons par exemple sur un ion; la vitesse de dérive est dans le sens

du vecteur  $\mathbf{f} \wedge \mathbf{B}_\varphi \approx -\frac{dn}{dr} \mathbf{u} \wedge \mathbf{B}_\varphi \left( \frac{dn}{dr} < 0 \right)$ . La dérive s'effectue

donc dans le sens des  $r$  croissants. La conclusion est la même pour les électrons (changement de  $\mathbf{f}$  en  $-\mathbf{f}$  mais aussi de  $e$  en

$-e$  dans le rapport  $\frac{\mathbf{f}}{e}$  intervenant dans le calcul de  $\mathbf{v}_D$ ). Le

rayon méridien du plasma a donc tendance à enfler et le plasma vient en contact avec les parois et se refroidit. L'ordre de grandeur de la vitesse de dérive radiale  $v_r$  est :

$$v_r \approx \lambda \frac{n e^2}{4 \pi \epsilon_0^2} \left( \frac{m_e}{2 \pi k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{B_\varphi^2} \frac{1}{n} \frac{dn}{dr},$$

soit en prenant  $\frac{1}{n} \frac{dn}{dr} \approx \frac{1}{r_M}$  :

$$v_r \approx \lambda \frac{n e^2}{4 \pi \epsilon_0^2} \left( \frac{m_e}{2 \pi k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{r_M B_\varphi^2}.$$

Numériquement, on trouve  $v_r \approx 10^{-4}$  m. s<sup>-1</sup>.

L'ordre de grandeur du temps de confinement  $\tau_{conf}$  s'obtient en écrivant que :  $v_r \tau_{conf} \approx r_M$ , avec  $r_M = 0,2$  m,  $\tau_{conf} \approx 2 \cdot 10^3$  s, ce qui est largement suffisant pour satisfaire le critère de Lawson. En fait, diverses instabilités dues essentiellement à de la turbulence et qu'on répertorie et analyse actuellement, ainsi que le rayonnement synchrotron et le bremsstrahlung conduisent à des temps de confinement nettement plus faibles mais encore suffisants pour satisfaire au critère de Lawson.

A. NEVEU,  
(Laboratoire de Physique théorique,  
Ecole normale supérieure).

H. GIÉ,  
(Paris).

# Agrégation

SESSION DE 1981

**Epreuve C**

**COMPOSITION DE CHIMIE  
(Applications)**

(Durée : 6 heures)

*Matériel à prévoir : papier millimétré.*

*Cette épreuve est constituée de deux parties indépendantes :*

- la première traite de la synthèse de la biotine ;
- la seconde est consacrée à l'étude de la conductibilité des électrolytes.

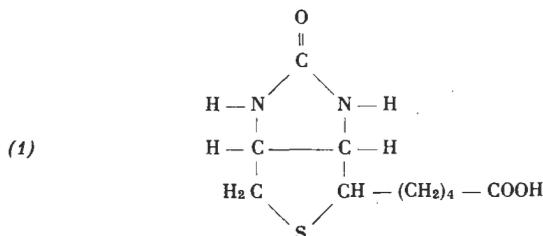
*La longueur du texte ne doit pas effrayer ; les énoncés sont volontairement très détaillés.*

*Il est recommandé aux candidats de lire complètement chaque sujet car certaines questions peuvent être abordées sans que les précédentes aient été totalement résolues.*

## A. SYNTHÈSE STERÉOSPECIFIQUE DE LA (+)-BIOTINE

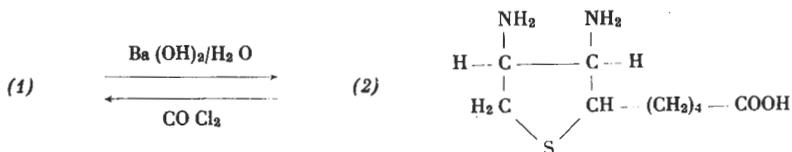
### I

La (+)-biotine (Vitamine H) est l'un des stéréo-isomères correspondant à la formule plane (I) ; elle est largement répandue dans les tissus végétaux et animaux où elle participe à des réactions de carboxylation enzymatique.



1. Indiquer le nombre de stéréo-isomères de (I).

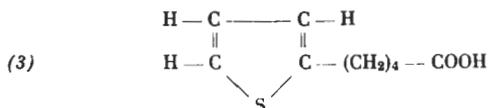
2. Les transformations suivantes ont été effectuées lors de l'établissement de la formule (1) :



2.1. Ecrire le mécanisme de chaque réaction :



2.2. Indiquer comment réaliser la transformation de (2) en (3) (thiophène substitué) :



3. La (+)-biotine a été oxydée en sulfoxyde (4) et en sulfone (5).

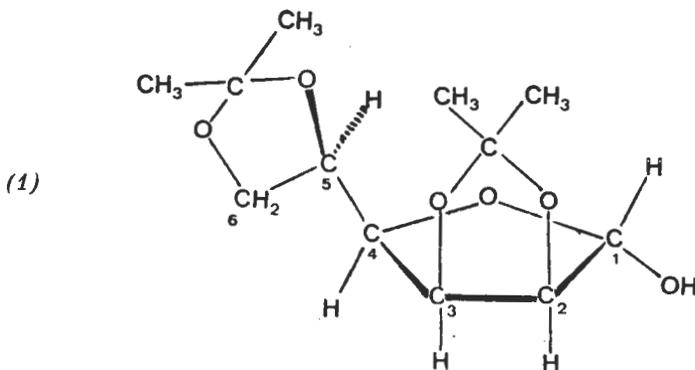
3.1. Ecrire la formule développée plane de (4) et de (5).

3.2. Préciser, en le justifiant, le nombre de sulfoxydes stéréoisomères qui se forment à partir de la (+)-biotine.

## II

Une synthèse stéréospécifique de la (+)-biotine a été effectuée à partir d'un sucre, le D-mannose.

Le produit de départ est le composé (1) représenté dans l'espace :

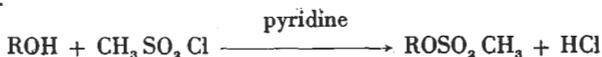


Le composé (1) dérive du D-mannose par blocage sous forme de cétal des groupes hydroxyle portés par les carbones 2 et 3 et par les carbones 5 et 6.



— Justifier la formation de (8) à partir de (6) et proposer une formule pour le composé intermédiaire (7).

6. Chaque fonction alcool libre de (8) est transformée en mésylate selon :



6.1. Ecrire le mécanisme de cette réaction en montrant que dans le cas d'un groupe hydroxyle porté par un carbone chiral, il y a rétention de configuration.

6.2. Le dimésylate (9) formé à partir de (8) est traité par le sulfure de sodium dans des conditions de réaction  $\text{S}_{\text{N}}2$  et on obtient le dérivé du tétrahydrothiophène (10).

— Ecrire la formule de (10) dans l'espace et indiquer la configuration absolue (R ou S) de chacun des carbones asymétriques du cycle de (10).

7. L'hydrolyse du groupement cétal de (10) libère deux fonctions alcool qui sont transformées en mésylates. Après réaction  $\text{S}_{\text{N}}2$  par les ions azotures ( $\text{N}_3^-$ ) et hydrogénation du produit formé en présence d'anhydride acétique, on obtient le composé (11) qui porte deux fonctions amine bloquées sous forme d'acétamide.

8. Après hydrolyse des fonctions amide et ester de (11), suivie de la réaction avec le chlorure de carbonyle (phosgène), on obtient la (+)-biotine.

— Ecrire la formule de (11) dans l'espace.

8.1. Représenter la formule de la (+)-biotine dans l'espace.

8.2. Préciser la relation entre les carbones chiraux de la (+)-biotine et ceux du D-Mannose.

## B. CONDUCTIBILITE DES ELECTROLYTES

On se propose d'étudier l'aspect expérimental et l'aspect théorique de la conductibilité des électrolytes; quelques applications de ces notions seront ensuite envisagées.

Les notations et les valeurs numériques suivantes seront utilisées :

- conductivité d'un électrolyte  $\chi$ ,
- concentration molaire d'un électrolyte C,
- concentration équivalente d'un électrolyte  $\bar{C}$ ,
- conductivité équivalente d'un ion  $\lambda$ ,
- conductibilité équivalente d'un électrolyte  $\Lambda$ ,
- charge de l'électron  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C,
- faraday 1 F = 96 500 C,
- nombre d'Avogadro  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ ,
- constante de Boltzmann  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J. K<sup>-1</sup>,
- permittivité absolue de l'eau  $\epsilon = 7 \cdot 10^{-10}$  unités S.I.,
- viscosité absolue de l'eau  $\eta = 8,9 \cdot 10^{-4}$  unités S.I.,
- température T = 298 K.

## I. ETUDE EXPERIMENTALE

1. Conductivité équivalente  $\Lambda$  et conductivité équivalente limite  $\Lambda_0$ .

1.1. Le tableau I donne les conductivités de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et d'acide acétique.

Montrer que pour l'un des électrolytes, ces données permettent la détermination de la conductivité équivalente limite, dont on donnera la valeur en  $S.m^2 \text{ équiv.}^{-1}$ .

1.2. A l'aide des valeurs rassemblées dans le tableau II, calculer la conductivité équivalente limite de l'acide acétique en solution aqueuse; justifier la démarche utilisée.

## 2. Mobilités ioniques.

La mobilité d'un ion  $i$ , notée  $u_i$ , est par définition sa vitesse de migration sous l'action d'un champ électrique unitaire.

2.1. Dans quelle unité s'exprime  $u$  dans le système M.K.S.?

TABLEAU I

Conductivités (en  $S.m^{-1}$ ) de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et acétique à 25°C

Concentration molaire (mol.l <sup>-1</sup> )	$\chi \text{ HCl}$	$\chi \text{ CH}_3 \text{ CO}_2 \text{ H}$
10 <sup>-4</sup> .....	0,00425	0,0016
5.10 <sup>-4</sup> .....	0,02115	0,0035
10 <sup>-3</sup> .....	0,04215	0,0049
2.10 <sup>-3</sup> .....	0,08392	0,0065
5.10 <sup>-3</sup> .....	0,2079	0,0114
10 <sup>-2</sup> .....	0,4120	0,0162
2.10 <sup>-2</sup> .....	0,8144	0,0232
5.10 <sup>-2</sup> .....	1,9955	0,0370
10 <sup>-1</sup> .....	3,9130	0,0520

TABLEAU II

Conductivités équivalentes limites  $\Lambda_0$  ( $S.m^2 \text{ équiv.}^{-1}$ ) de quelques électrolytes en solution aqueuse à 25°C

Électrolyte	10 <sup>4</sup> $\Lambda_0$	Électrolyte	10 <sup>4</sup> $\Lambda_0$	Électrolyte	10 <sup>4</sup> $\Lambda_0$
HBr.....	427,9	Na Cl.....	126,4	KCl.....	149,8
HNO <sub>3</sub> .....	421,2	Na Br.....	128,2	KBr.....	151,6
Li Cl.....	115,0	Na I.....	127,1	KI.....	150,5
NH <sub>4</sub> Cl.....	149,7	Na OH.....	247,7	KOH.....	271,1
Ag NO <sub>3</sub> .....	133,3	Na CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> .....	91,0	KCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> .....	114,4

2.2. Etablir dans le cas d'un électrolyte fort, la relation entre la conductivité équivalente  $\Lambda$  et les mobilités du cation ( $u_+$ ) et de l'anion ( $u_-$ ).

Que devient cette relation dans le cas d'un électrolyte faible ?

2.3. Dans le cas d'un électrolyte fort, on pose :

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$$

$\lambda_+$  est la conductivité équivalente du cation,  $\lambda_-$  celle de l'anion.

En supposant — *en première approximation* — que les ions  $K^+$  et  $Cl^-$  possèdent des mobilités égales, calculer leur conductivité et leur mobilité en solution  $10^{-2}$  mol.l $^{-1}$ , sachant que la conductivité de la solution est égale à  $141,3 \cdot 10^{-3}$  S.m $^{-1}$ .

Quelle est la vitesse moyenne de migration des ions de cette solution dans une colonne de section 1 cm $^2$ , lorsqu'elle est traversée par un courant de 10 mA ?

### 3. Les nombres de transport.

Les mobilités ioniques peuvent être déterminées indirectement par mesure des nombres de transport. Par définition, le nombre de transport d'un ion est égal à la fraction de courant qu'il transporte.

Dans le cas d'un électrolyte ne donnant naissance qu'à deux ions, on note par :

$t_+$  le nombre de transport du cation ;

$t_-$  le nombre de transport de l'anion.

3.1. Etablir les relations entre nombres de transport et mobilités. Montrer que la connaissance du nombre de transport du cation d'un électrolyte permet la détermination des conductivités équivalentes des ions si la conductivité équivalente  $\Lambda$  de l'électrolyte est connue.

3.2. Mesure des nombres de transport par électrolyse. Dans une cellule de Hittorf, divisée en trois compartiments identiques (anodique, médian et cathodique), on introduit une solution  $10^{-2}$  mol.l $^{-1}$  en KCl. La solution est ensuite électrolysée entre électrodes au chlorure d'argent.

3.2.1. Montrer que le bilan de l'électrolyse est le transfert d'une certaine quantité de KCl du compartiment anodique vers le compartiment cathodique.

3.2.2. La solution est électrolysée pendant 30 minutes sous un courant constant de  $10^{-2}$  A. En fin d'électrolyse, la concentration de KCl dans le compartiment anodique est égale à  $9,085 \cdot 10^{-3}$  mol.l $^{-1}$ .

Sachant que le volume de chaque compartiment est de 100 cm $^3$ , calculer le nombre de transport de l'ion  $K^+$ .

3.2.3. En déduire les conductivités équivalentes des ions  $K^+$  et  $Cl^-$  dans la solution considérée.

Que peut-on penser de l'hypothèse faite au paragraphe 2.3. ?

3.3. Mesure des nombres de transport par potentiométrie. Les nombres de transport peuvent être déduits de la mesure de f.é.m. de piles de concentrations.

On considère la pile :



Les deux compartiments sont séparés par un diaphragme.

3.3.1. En appliquant simplement la formule de Nernst, calculer la force électromotrice  $E_N$  de la pile. On confondra activité et concentration.

3.3.2. En fait, la mesure conduit à  $E = 0,0293$  V ; la différence avec  $E_N$  est due au potentiel de jonction  $E_j$  créé au niveau du diaphragme. Compte tenu de la migration des ions lorsque la pile débite, établir l'expression de la f.é.m. et du potentiel de jonction  $E_j$ . Calculer le nombre de transport de l'ion  $\text{H}^+$  dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration variant entre  $10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-3}$  mol.l $^{-1}$ .

3.3.3. A partir de l'expression obtenue pour  $E_j$ , justifier l'emploi du chlorure de potassium pour la réalisation de ponts de jonction liquide.

#### 4. Calcul de conductivités équivalentes ioniques.

4.1. On donne ci-après, à 25°C, pour trois chlorures, la conductivité équivalente limite  $\Lambda_0$  et le nombre de transport du cation en solution infiniment diluée  $t_{o+}$ .

Électrolyte	$10^4 \Lambda_0$ (S.m $^2$ .equiv $^{-1}$ )	$t_{o+}$
Li Cl .....	115,0	0,336
Na Cl .....	126,4	0,396
Ca Cl $_2$ .....	135,8	0,438

Pour chacun de ces électrolytes, déterminer la conductivité limite  $\lambda_{o-}$  de l'ion chlorure. Que peut-on en conclure ?

4.2. Utiliser la valeur obtenue pour calculer la conductivité équivalente limite

des cations .....  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$

des anions .....  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$

Les résultats seront présentés sous la forme d'un tableau qui sera utilisé pour traiter la partie IV.

## II. ETUDE THÉORIQUE

La loi de variation de la conductivité équivalente d'un électrolyte en fonction de la concentration peut être établie dans le cadre de la théorie de Debye-Hückel : un ion donné est assimilé à une charge entourée d'une atmosphère ionique de rayon  $r$  où prédominent les ions de signe opposé à celui de l'ion central.

On rappelle que :

$$\frac{1}{r^2} = \frac{2 N e^2 10^3}{\epsilon kT} I$$

I désignant la force ionique de la solution (en mol.l<sup>-1</sup>).

On suppose qu'en l'absence d'interactions entre les ions et leur atmosphère ionique (condition de dilution infinie), chaque ion posséderait une mobilité égale à sa mobilité limite  $u_0$ ; la conductivité équivalente de l'électrolyte serait alors égale à  $\Lambda_0$ .

En réalité, deux effets contribuent à diminuer les vitesses de migration. On considèrera le cas d'un électrolyte fort symétrique du type  $AZ^- BZ^+$ , Z étant la valeur absolue de la charge.

### 1. Effet électrophorétique.

Lorsqu'un ion migre, il a tendance à entraîner son atmosphère ionique; il en résulte un effet de freinage appelé effet électrophorétique. Pour un ion donné, on admet que la diminution de vitesse de migration qui en résulte est égale à la vitesse limite de l'atmosphère ionique.

Calculer la diminution de vitesse de chacun des ions de l'électrolyte.

Démontrer que la diminution de conductivité équivalente due à l'effet électrophorétique est :

$$\Lambda_E = \frac{2 Z e F}{6 \pi \eta r} = BZ\sqrt{I}.$$

Calculer la valeur numérique du coefficient B.

### 2. Effet de relaxation.

Sous l'action du champ électrique appliqué, l'atmosphère ionique d'un ion se déforme. L'effet de freinage résultant est appelé effet de relaxation et contribue pour une quantité  $\Lambda_R$  à la diminution de la conductivité équivalente. On démontre que :

$$\frac{\Lambda_R}{\Lambda_0} = \frac{1}{4 \pi \epsilon} \frac{Z^2 e^2}{3 kT} \frac{1}{(2 + \sqrt{2}) \cdot r}$$

Calculer le coefficient A de l'expression.

$$\Lambda_R = A Z^2 \Lambda_0 \sqrt{I}.$$

### 3. Confrontation théorie-expérience.

La théorie conduit finalement à l'équation (1) :

$$\text{[équation (1)]} \quad \Lambda = \Lambda_0 - (A \Lambda_0 Z^2 + BZ)\sqrt{I}.$$

3.1. Calculer à l'aide de cette formule les conductivités équivalentes de solutions 10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup> et 10<sup>-1</sup> mol.l<sup>-1</sup> en HCl. Comparer aux résultats déduits du tableau I.

3.2. Quelles critiques peut-on faire aux hypothèses qui ont permis d'établir l'équation (1) ?

#### 4. Conductivités équivalentes ioniques et nombres de transport.

4.1. A l'aide de l'équation (1), établir l'expression de la conductivité équivalente  $\lambda_+$  du cation d'un électrolyte symétrique en fonction de  $\lambda_{o+}$ .

4.2. Montrer que le nombre de transport  $t_+$  en solution diluée est lié au nombre de transport  $t_{o+}$  en solution infiniment diluée par la relation :

$$t_+ = t_{o+} + \frac{BZ}{\Lambda_o} (t_{o+} - 0,5) \sqrt{I}.$$

4.3. Que peut-on en conclure quant au sens de variation de  $t_+$  en fonction de  $C$  ?

4.4. Le nombre de transport de l'ion  $H^+$  est  $t_+ = 0,825$  pour une solution d'acide chlorhydrique  $10^{-2}$  mol. l $^{-1}$ .

En déduire la valeur du nombre de transport de l'ion  $H^+$  en solution infiniment diluée et les conductivités équivalentes limites des ions  $H^+$  et  $Cl^-$ . Comparer aux valeurs expérimentales calculées au paragraphe 4.2. de la première partie.

4.5. Que devient l'équation (1) dans le cas d'un électrolyte faible ?

### III. APPLICATIONS DES MESURES DE CONDUCTIVITÉ A LA DÉTERMINATION DE CONSTANTES THERMODYNAMIQUES

#### 1. Détermination de produits de solubilité.

On considère le cas d'électrolytes forts du type  $M^{2+} X^{2-}$ , peu solubles en solution aqueuse.

1.1. Etablir, à l'aide de l'équation (1), la relation  $\Lambda = f(C)$  pour ce type d'électrolyte.

1.2. On désigne par  $\Lambda_s$  la conductivité équivalente de l'électrolyte en solution saturée et par  $s$  (en mol. l $^{-1}$ ) la solubilité du sel en solution aqueuse à 25°C.

En prenant pour ordre de grandeur de la conductivité équivalente limite  $150 \cdot 10^{-4}$  S. m $^2$ . équiv $^{-1}$ , déterminer à quelle condition on peut confondre, à 5% près,  $\Lambda_s$  et  $\Lambda_o$ .

1.3. Dans le cas du sulfate de baryum, la conductivité de la solution saturée est :

$$\chi_s = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^{-1}.$$

Les conductivités équivalentes limites sont respectivement :

$$63,6 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2. \text{équiv.}^{-1} \quad \text{pour l'ion } Ba^{2+}$$

$$80,0 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2. \text{équiv.}^{-1} \quad \text{pour l'ion } SO_4^{2-}.$$

Montrer que la condition précédente est alors satisfaite et calculer le produit de solubilité du sulfate de baryum.

1.4. Dans le cas du sulfate mercurieux, la conductivité de la solution saturée est :

$$\chi_s = 4,572 \cdot 10^{-2} \text{ S. m}^{-1}.$$

La conductivité équivalente limite de l'ion mercurieux est égale à  $68,6 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \text{ équiv.}^{-1}$ .

1.4.1. Montrer que la condition établie au paragraphe 1.2. n'est plus satisfaite.

1.4.2. Calculer par approximations successives la solubilité du sulfate mercurieux en solution aqueuse.

1.4.3. En déduire le produit de solubilité du sulfate mercurieux ; les coefficients d'activité seront calculés à l'aide de la loi de Debye-Hückel.

## 2. Détermination de constantes d'acidités.

2.1. Cas d'un couple acide-base du type HA/A<sup>-</sup>.

On considère le cas de l'acide monochloroacétique dont la conductivité équivalente limite est :

$$\Lambda_0 = 389,6 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \text{ équiv.}^{-1}.$$

La conductivité d'une solution  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$  est égale à  $0,3195 \text{ S. m}^{-1}$ .

2.1.1. On pose  $\Lambda = \alpha \Lambda_x$ ,  $\alpha$  représentant le coefficient d'ionisation de l'acide dans la solution précédente. Déterminer une valeur approchée de  $\alpha$ .

2.1.2. En utilisant la formule établie au paragraphe 4.5. de la deuxième partie, calculer une meilleure valeur de  $\alpha$ .

2.1.3. Calculer le  $\text{pK}_A$  de l'acide monochloroacétique ; les coefficients d'activité seront calculés à l'aide de la loi limite de Debye-Hückel.

2.2. Cas d'un couple acide-base du type BH<sup>+</sup>/B.

La méthode suivante permet de déterminer une valeur approchée de la constante d'acidité.

La conductivité d'une solution  $10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$  en chlorure d'anilinium est :

$$\chi_1 = 0,1146 \text{ S. m}^{-1}.$$

Par addition d'un excès d'aniline à la solution précédente, on obtient une nouvelle solution dont la conductivité est :

$$\chi_2 = 0,1022 \text{ S. m}^{-1}.$$

2.2.1. En désignant par  $\chi_3$  la conductivité d'une solution d'acide chlorhydrique  $10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$ , exprimer la concentration en aniline dans la solution de départ en fonction des conductivités  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  et  $\chi_3$ .

2.2.2. Evaluer la constante d'activité du couple ion anilinium/aniline, en confondant activité et concentration.

### 3. Etude d'association d'ions.

#### 3.1. Formation de paires d'ions.

On considère une solution aqueuse  $10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup> en sulfate de magnésium.

3.1.1. Connaissant les conductivités équivalentes limites :

— de l'ion magnésium  $\lambda_{\infty} = 53,0 \cdot 10^{-4}$  S. m<sup>2</sup>. équiv.<sup>-1</sup>

— de l'ion sulfate  $\lambda_{\infty} = 80,0 \cdot 10^{-4}$  S. m<sup>2</sup>. équiv.<sup>-1</sup>.

Calculer la conductivité de la solution en supposant l'électrolyte totalement ionisé.

3.1.2. La mesure conduit à  $\chi = 2,17 \cdot 10^{-2}$  S. m<sup>-1</sup>. Ce résultat s'interprète en admettant qu'une fraction — que l'on notera  $(1 - \alpha)$  — des ions Mg<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont associés sous forme d'une paire d'ions. Déterminer  $\alpha$  en résolvant par approximations successives l'équation  $\Lambda = f(C)$  relative aux électrolytes faibles.

3.1.3. Calculer la constante de dissociation de la paire d'ions ; les coefficients d'activité seront évalués à l'aide de la loi limite de Debye-Hückel.

#### 3.2. Formation de triplets d'ions.

On considère une solution de nitrate de tétra-isoamylammonium — que l'on notera M<sup>+</sup>X<sup>-</sup> — dans un mélange eau-dioxane de *faible constante diélectrique*.

L'étude de la variation de la conductivité équivalente en fonction de la concentration montre que  $\Lambda$  présente un minimum pour  $C = 2,4 \cdot 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> ; on a alors  $\Lambda = 3,68 \cdot 10^{-8}$  S. m<sup>2</sup>. équiv.<sup>-1</sup>.

3.2.1. Montrer que ce résultat peut s'interpréter en admettant qu'il y a formation prédominante, selon la concentration, d'une paire d'ions M<sup>+</sup>X<sup>-</sup> peu dissociée (coefficient de dissociation  $\alpha$ ) ou de triplets d'ions de formule MXM<sup>+</sup> et MXM<sup>-</sup>.

3.2.2. On suppose que les deux triplets d'ions se forment en quantité égale et l'on note par  $\beta$  la proportion de chacun d'eux et par K' leur constante de dissociation selon l'une des deux réactions :



En supposant que les ions libres M<sup>+</sup> et X<sup>-</sup> possèdent même conductivité équivalente  $\lambda$  et que les triplets possèdent la même conductivité équivalente  $\lambda'$ , donner l'expression de la conductivité équivalente de l'électrolyte en fonction de sa concentration, de la constante K de dissociation de la paire d'ions et de la constante K'.

3.2.3. Donner l'expression de la concentration correspondant au minimum de  $\Lambda$ .

3.2.4. Sachant que :

$$\lambda = 15 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \text{ équiv.}^{-1} \quad \text{et} \quad \lambda' = 5 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \text{ équiv.}^{-1},$$

calculer K et K', en assimilant activité et concentration.

## IV. TITRAGES CONDUCTIMÉTRIQUES

Dans cette dernière partie, on négligera les variations de la conductimétrie équivalente en fonction de la concentration et, sauf indication contraire, on supposera que pour chaque ion  $\lambda = \lambda_0$ .

1. *Titrage d'un acide fort par une base forte.*

On considère un volume  $V_a$  d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a$ ; l'acide est titré par une solution de soude de concentration  $C_b$ .

Le titrage conductimétrique consiste à suivre les variations de la conductivité  $\chi$  de la solution en fonction de  $V_b$ , (volume de la solution de soude versé).

1.1. On désigne par  $V_e$  le volume de la solution de soude versé à l'équivalence; établir l'expression de  $\chi_e$ , conductivité de la solution à l'équivalence.

1.2. Etablir en fonction de  $C_a$ ,  $C_b$ ,  $V_a$  et  $V_b$  et des conductivités équivalentes ioniques les expressions donnant la conductivité de la solution :

1.2.1. Pour  $V_b < V_e$ .

1.2.2. Pour  $V_b > V_e$ .

1.3. A quelle condition la courbe de titrage  $\chi = f(V_b)$  est-elle constituée de deux segments de droite? A quelles grandeurs sont proportionnelles les pentes de ces segments?

1.4. Le tableau ci-après donne  $\chi$  en fonction de  $V_b$  dans le cas du titrage de 10 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide chlorhydrique par de la soude 10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup>.

$V_b$ (cm <sup>3</sup> ) .....	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
$\chi$ (S.m <sup>-1</sup> ) .....	0,371	0,260	0,180	0,122	0,075	0,065	0,081	0,094	0,105	0,115

Montrer qu'il est possible, à l'aide de ces valeurs, de calculer une conductivité corrigée  $\chi'$ , telle que la courbe  $\chi' = f(V_b)$  soit constituée de deux segments de droite. Tracer cette courbe et déterminer la concentration de la solution d'acide chlorhydrique.

2. *Titrage d'un acide faible par une base forte.*

Soit un acide faible HA, de constante d'acidité  $K_a$ ; on considère une solution à C mol.l<sup>-1</sup> de cet acide, que l'on titre par une solution concentrée de soude. A un instant donné du titrage, la concentration en ions Na<sup>+</sup> dans la solution est :

$$[\text{Na}^+] = Cx.$$

Pour les applications numériques, on utilisera les valeurs approchées suivantes pour les conductivités équivalentes :

Ion	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	A <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>
$10^4 \lambda$ (S.m <sup>2</sup> .équiv. <sup>-1</sup> ) .....	340	190	40	50

2.1. On se place dans l'hypothèse où :

- l'ionisation de l'acide est très faible,
- la quantité d'ions  $\text{OH}^-$  présents dans la solution est négligeable jusqu'au voisinage immédiat de l'équivalence.

2.1.1. Donner l'expression de la conductivité  $\chi$  de la solution avant et après l'équivalence.

2.1.2. Montrer que la courbe  $\chi = f(x)$  se compose de deux segments de droite se coupant à l'équivalence ; le premier segment, qui passe par l'origine, est appelé « droite de sel ». Pourquoi ?

2.2. En réalité, les ions  $\text{OH}^-$  sont en quantité non négligeable avant l'équivalence.

2.2.1. Comment se déforme alors la courbe de titrage précédente ? Donner une expression de  $\chi$  faisant intervenir  $x$  et la concentration en ions  $\text{OH}^-$ .

2.2.2. On admet que le point d'équivalence peut être déterminé sans ambiguïté si la courbe de titrage coïncide à 1 % près avec la « droite de sel » sur 75 % de sa longueur.

Quelle relation doivent alors satisfaire  $K_a$  et  $C$  ?

2.3. On envisage maintenant le cas où l'ionisation de l'acide n'est pas négligeable.

2.3.1. Montrer qualitativement que la partie de la courbe de titrage située avant l'équivalence présente alors un minimum.

2.3.2. Le point d'équivalence peut être déterminé avec une précision suffisante si la courbe de titrage coïncide à 1 % près avec la « droite de sel » sur 50 % de sa longueur.

Etablir la relation que doivent alors satisfaire  $K_a$  et  $C$ .

2.4. Entre quelles limites peut varier  $K_a$  pour qu'il soit possible de réaliser par conductimétrie le titrage d'une solution  $10^{-2}$  mol.  $l^{-3}$  de l'acide  $\text{HA}$  ?

### 3. Titrages par précipitation.

On titre une solution de nitrate d'argent à l'aide d'une solution concentrée de chlorure alcalin.

3.1. Donner l'allure de la courbe de titrage selon que le réactif est une solution de  $\text{KCl}$  ou une solution de  $\text{LiCl}$ .

3.2. Avec quel chlorure obtient-on la meilleure précision sur la détermination du point d'équivalence ?

---

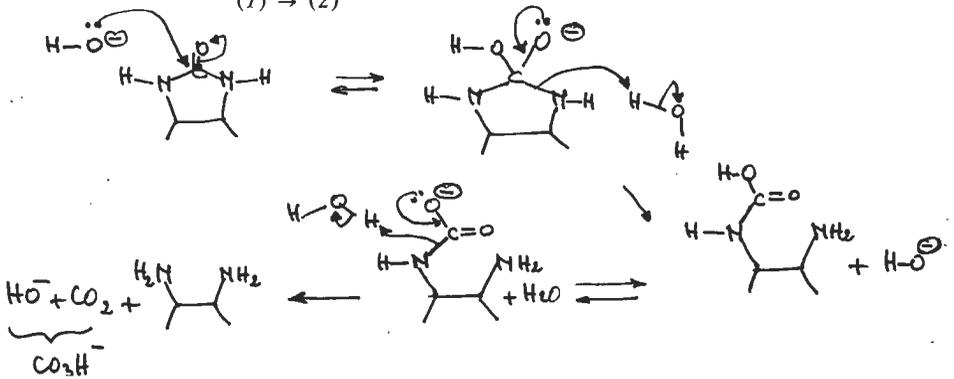
### SOLUTION

#### A. SYNTHÈSE STÉRÉOSPECIFIQUE DE LA (+)-BIOTINE

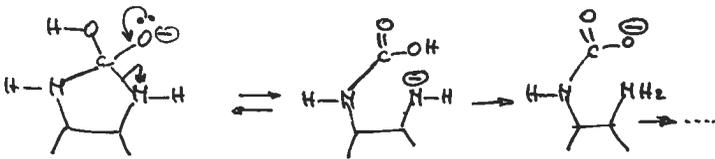
##### I

1. 3 carbones asymétriques, d'où  $2^3 = 8$  stéréo-isomères.

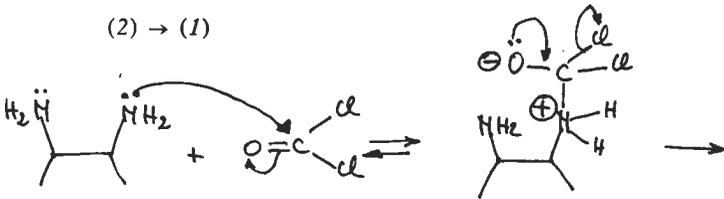
2. 2.1. (1) → (2)

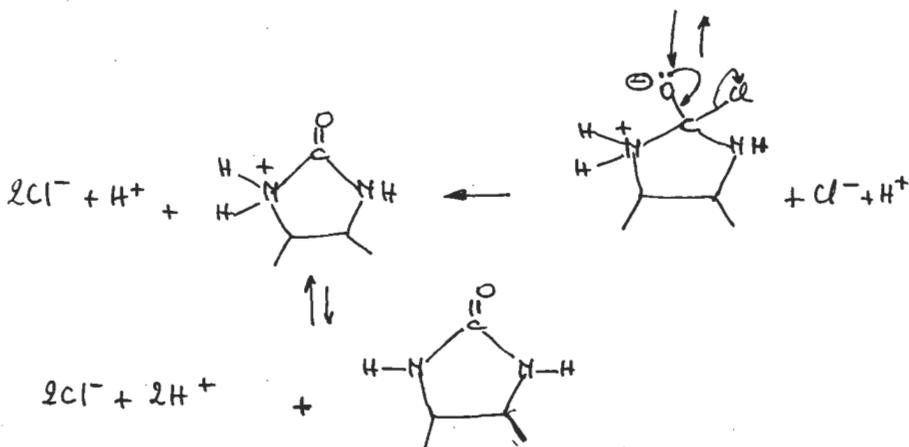
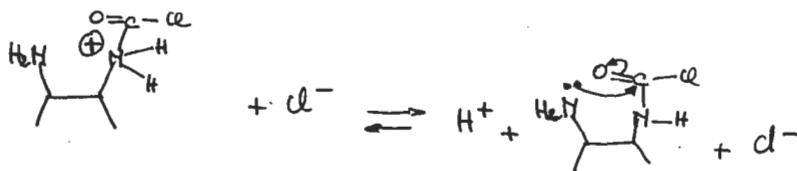


ou :



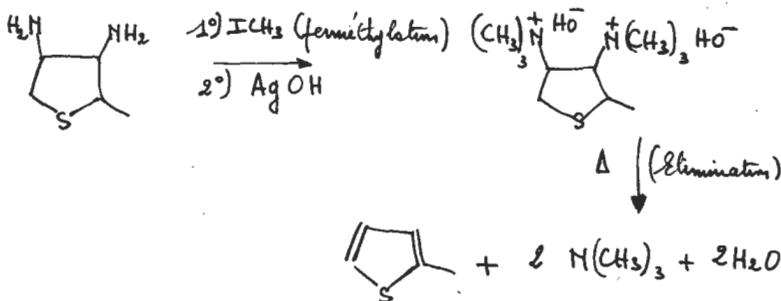
(2) → (1)



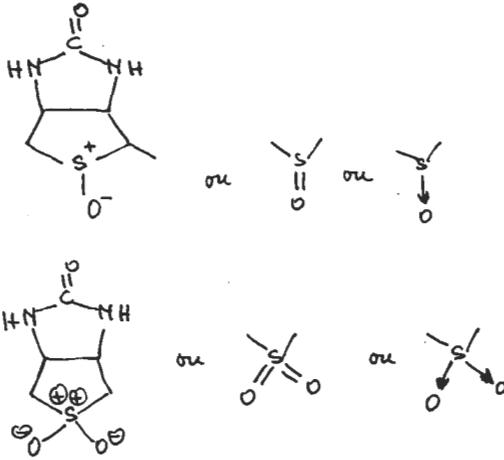


2.2.

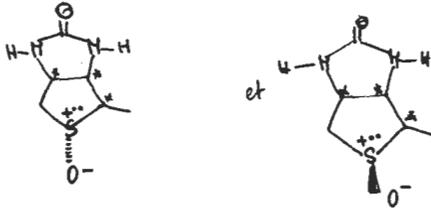
(2) → (3)



3. 3.1.



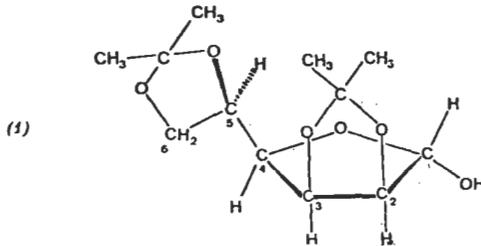
3.2. 2 sulfoxydes diastéréo-isomères.



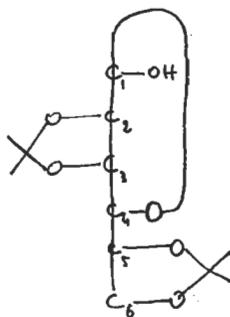
Il n'y a pas d'inversion de la paire d'électrons non liants, contrairement à l'azote.

II

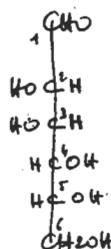
1. 1.1.



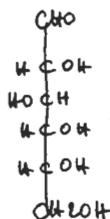
Le composé (1) qui dérive de l' $\alpha$ -D mannofurannose est représenté en projection de Fischer selon :



d'où la représentation du D-mannose :

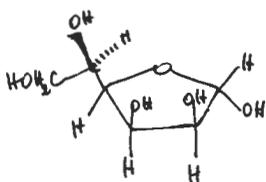
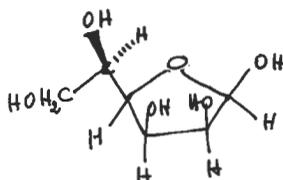
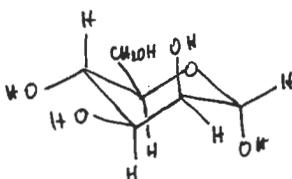
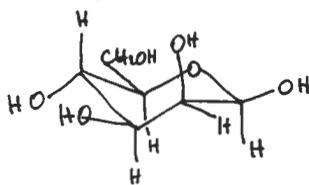


qui est épimère en 2 du D-glucose :

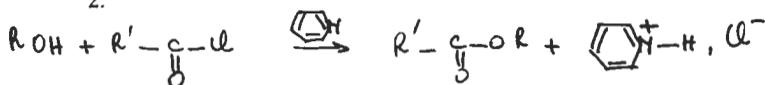


On peut également, après avoir déterminé la configuration R ou S de chaque carbone asymétrique de (1), représenter le D-mannose selon Fischer.

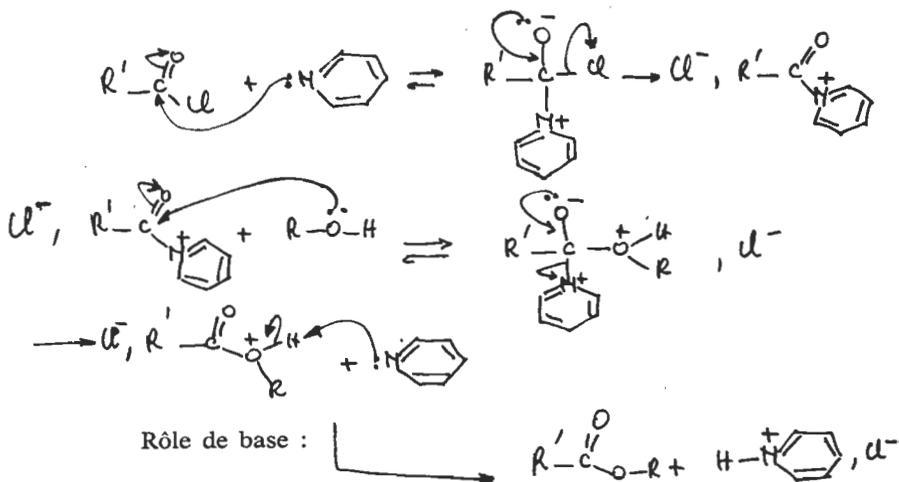
1.2.

 $\alpha$ -D furanose. $\beta$ -D furanose. $\alpha$ -D pyranose. $\beta$ -D pyranose.

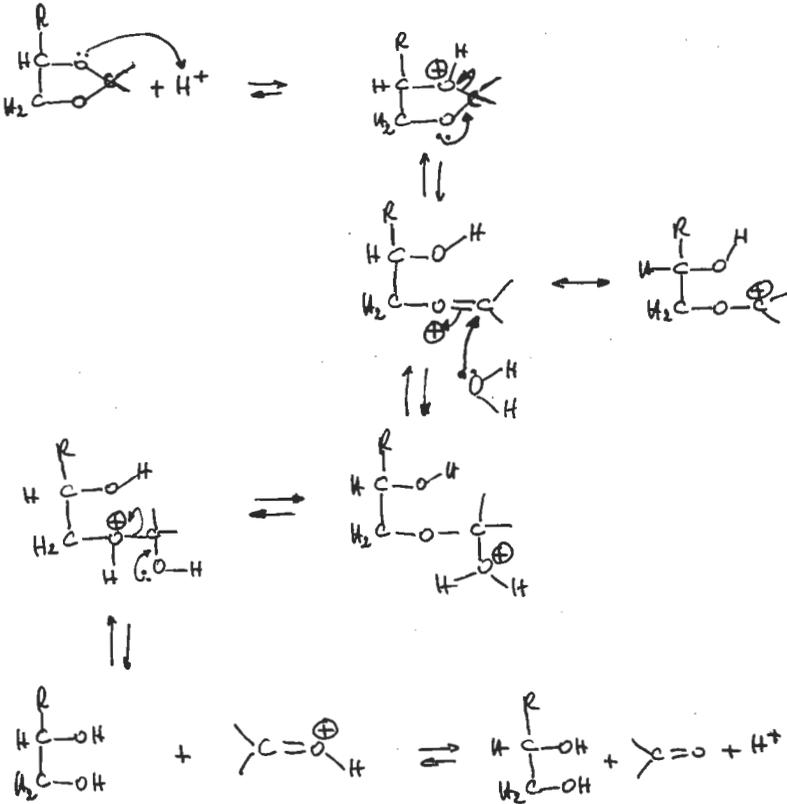
2.



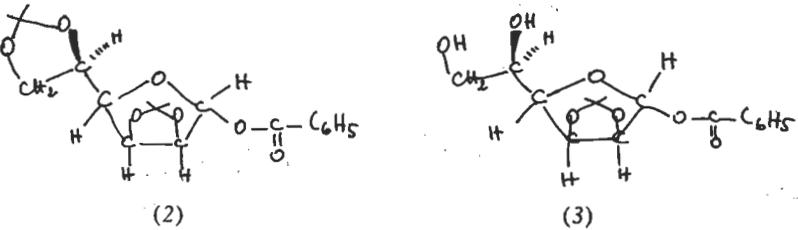
Catalyse nucléophile :

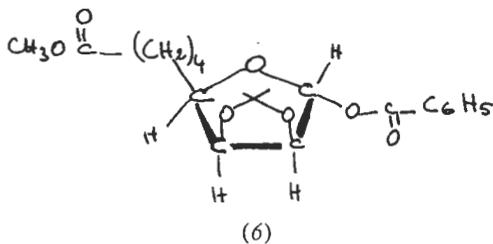
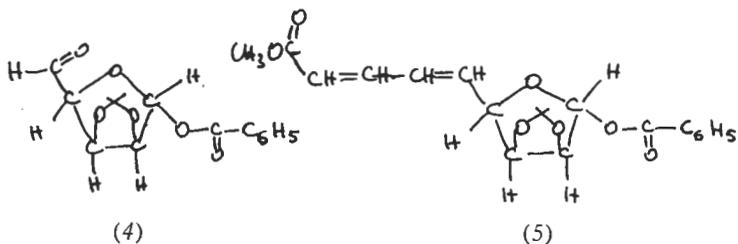


3.

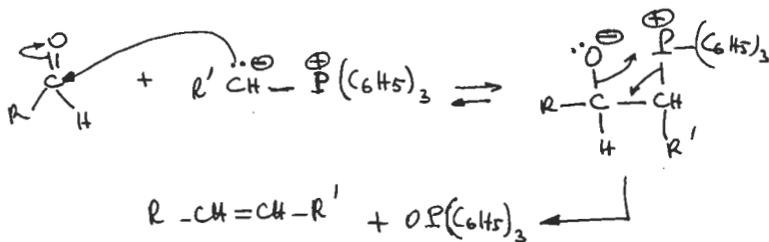


4. 4.1.

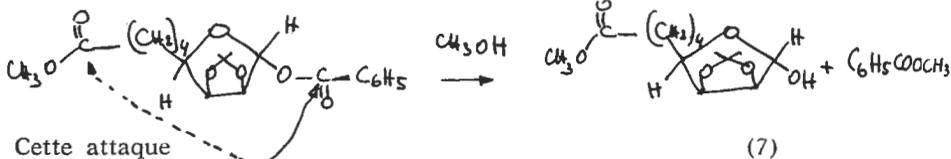




## 4.2. Réaction de Wittig.

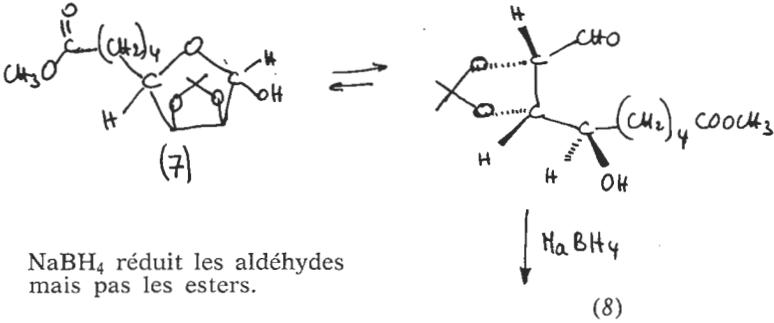


5.

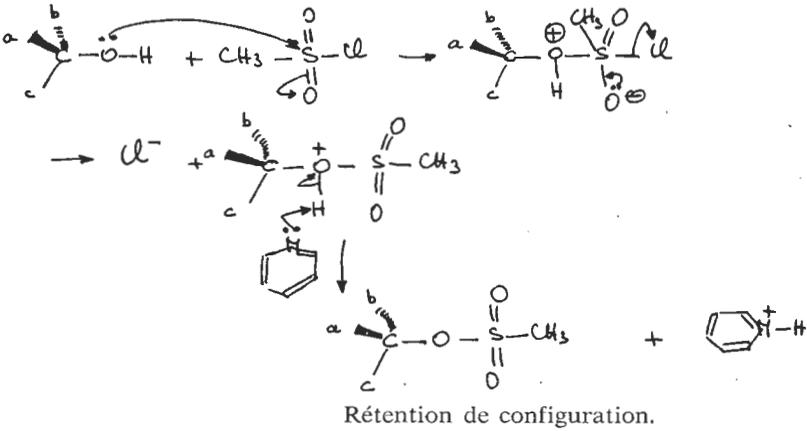


Cette attaque ne modifie pas l'ester méthylique.

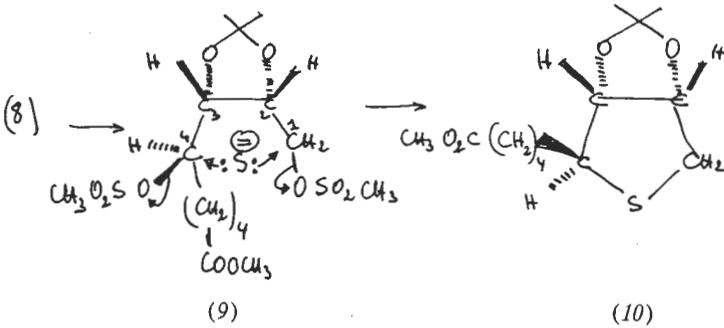
Transestérisation (addition suivie d'élimination).



6. 6.1.

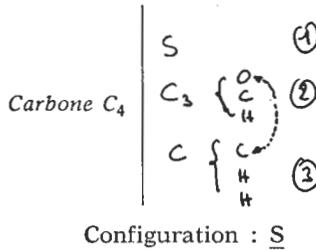
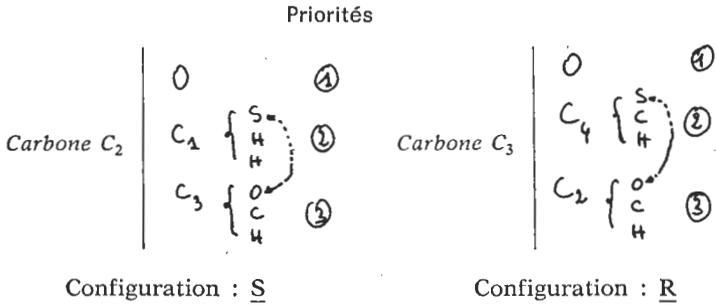


6.2.

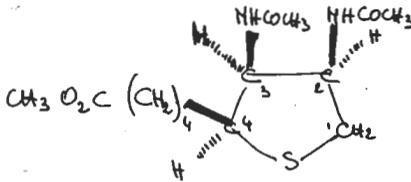


Il y a eu inversion de la configuration du carbone 4 lors de la réaction  $SN_2$ .

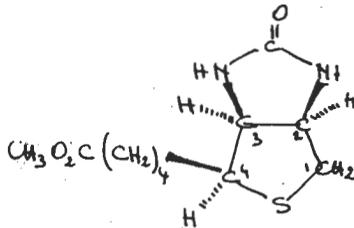
Configuration R ou S des carbones asymétriques du cycle de (10).



7. Il y a inversion de configuration des carbones 2 et 3.



8. 8.1. Formule de la (+)-biotine.



8.2. Relation entre les carbones du D-mannose et de la (+)-biotine.

	D-mannose	→	(+) biotine
Carbone	1 (chiral)	→	1 (achiral)
	2 (chiral)	→ ○	2 (chiral) Inversion
	3 (chiral)	→ ○	3 (chiral) Inversion
	4 (chiral)	→ ○	4 (chiral) Inversion
	5 (chiral)	→	5 (achiral)
	6 (achiral)	<u>éliminé</u>	

BIBLIOGRAPHIE

H. OHRNI, S. EMOTO. — *Tetrahedron Letters* N° 32, p. 2765-2766 (1975).

## B. CONDUCTIBILITE DES ELECTROLYTES

## I. ETUDE EXPERIMENTALE

1. Conductivités équivalentes  $\Lambda$  et  $\Lambda_0$ .

1.1. Avec les unités utilisées, la conductivité équivalente  $\Lambda$  est liée à la conductivité  $\chi$  par :

$$\Lambda = \frac{\chi}{10^3 c} \text{ (S. m}^2 \text{ équiv.}^{-1}\text{)}$$

c	$10^2 \sqrt{c}$	$10^4 \Lambda$ (HCl)	$10^4 \Lambda$ (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H)
$10^{-4}$	1	425	160
$5 \cdot 10^{-4}$	2,24	423	70
$10^{-3}$	3,16	421,5	49
$2 \cdot 10^{-3}$	4,47	419,6	32,5
$5 \cdot 10^{-3}$	7,07	415,8	22,8
$10^{-2}$	10	412,0	16,2
$2 \cdot 10^{-2}$	14,14	407,2	11,6
$5 \cdot 10^{-2}$	22,36	399,1	7,4
$10^{-1}$	31,62	391,3	5,2

Dans le cas d'un électrolyte fort, en solution diluée :

$$\Lambda = \Lambda_0 - k\sqrt{c}.$$

Dans le cas de l'acide chlorhydrique, la représentation graphique de  $\Lambda$  en fonction de  $\sqrt{c}$  permet de déterminer, par extrapolation, la valeur de la conductivité équivalente limite :

$$\Lambda_0 = 426,1 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \text{ équiv.}^{-1}.$$

1.2. Dans le cas de l'acide acétique,  $\Lambda$  est plus faible et ne varie pas proportionnellement à  $\sqrt{c}$

Cependant,  $\Lambda_0$  peut être évalué en admettant que la conductivité équivalente limite de l'électrolyte est la somme des contributions du cation et de l'anion :

$$\Lambda_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = \Lambda_0(\text{H}^+) + \Lambda_0(\text{CH}_3\text{CO}_2^-).$$

En utilisant les valeurs du tableau II, on peut écrire :

$$\Lambda_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = \Lambda_0(\text{HBr}) + \Lambda_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}) - \Lambda_0(\text{NaBr})$$

$$10^4 \Lambda_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 427,9 + 91,0 - 128,2 = 390,7$$

$$\Lambda_0(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 390,7 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2. \text{équiv.}^{-1}.$$

**Remarque.**

L'utilisation du tableau II permet également le calcul de  $\Lambda_0(\text{HCl})$  :

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = \Lambda_0(\text{HBr}) + \Lambda_0(\text{NaCl}) - \Lambda_0(\text{NaBr})$$

$$10^4 \Lambda_0(\text{HCl}) = 427,9 + 126,4 - 128,2$$

$$\Lambda_0(\text{HCl}) = 426,1 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2. \text{équiv.}^{-1}.$$

*2. Mobilités ioniques.*

2.1. Par définition  $\mathbf{v}_i = u_i \mathbf{E}$  :

$v_i$  s'exprime en  $\text{m. s}^{-1}$  et  $\mathbf{E}$  en  $\text{V. m}^{-1}$ ,

$u_i$  s'exprime en  $\text{m}^2. \text{s}^{-1}. \text{V}^{-1}$ .

2.2. Pour relier  $\Lambda$  aux mobilités, on peut partir de la définition de  $\chi$  :

$$\chi = \frac{1}{R} \frac{l}{S}$$

( $R$  = résistance d'une colonne d'électrolyte de longueur  $l$  et de section  $S$ ).

L'intensité  $I$  du courant de migration est reliée au champ électrique  $\mathbf{E}$  par :

$$RI = El.$$

D'où :  $I = \chi SE.$

Pour un champ électrique de  $1 \text{ V. m}^{-1}$ ,  $\chi$  est numériquement égale à la densité de courant.

La vitesse du cation est alors  $u_+$ , celle de l'anion  $u_-$ ; si  $\bar{c}$  représente la concentration équivalente de l'électrolyte par  $\text{m}^3$  de solution, l'intensité traversant une section de  $1 \text{ m}^2$  est :

$$I = \chi = \bar{c} F(u_+ + u_-) = \Lambda \bar{c}.$$

D'où :  $\Lambda = F(u_+ + u_-).$

Dans le cas d'un électrolyte faible, la concentration équivalente des ions est  $\bar{c}\alpha$  si  $\alpha$  désigne le coefficient d'ionisation de l'électrolyte; on a alors :

$$\Lambda = \alpha F(u_+ + u_-).$$

2.3. La conductivité équivalente  $\lambda$  d'un ion est liée à sa mobilité  $u$  par :

$$\lambda = F u.$$

La conductivité équivalente de la solution de KCl est :

$$\Lambda = \frac{141,3 \cdot 10^{-3}}{10^3 \times 10^{-2}} = 141,3 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2. \text{équiv.}^{-1}.$$

En posant  $\Lambda(\text{KCl}) = \lambda(\text{K}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)$  et  $\lambda(\text{K}^+) = \lambda(\text{Cl}^-)$ , il vient  $\lambda(\text{K}^+) = \lambda(\text{Cl}^-) = 70,65 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2. \text{équiv.}^{-1}$ .

La mobilité de  $\text{K}^+$  ou  $\text{Cl}^-$  est alors :

$$u = \frac{70,65 \cdot 10^{-4}}{96\,500} = 7,32 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2. \text{s}^{-1}. \text{V}^{-1}.$$

Dans les conditions indiquées, la vitesse de migration des ions est :

$$|v| = u |E| = u \frac{RI}{l} = \frac{u}{x} \frac{I}{S}$$

$$v = \frac{7,32 \cdot 10^{-8}}{141,3 \cdot 10^{-4}} \frac{10 \cdot 10^{-3}}{10^{-4}} = 5,18 \cdot 10^{-5} \text{ m. s}^{-1}.$$

### 3. Les nombres de transport.

3.1. En désignant par  $i_+$  l'intensité de transport du cation et par  $i_-$  celle de l'anion, la définition des nombres de transport conduit à :

$$t_+ = \frac{i_+}{i_+ + i_-} = \frac{i_+}{I} \quad \text{et} \quad t_- = \frac{i_-}{I} \quad (t_+ + t_- = 1).$$

L'intensité  $i_+$  est proportionnelle à  $u_+$  et  $i_-$  est proportionnelle à  $u_-$ .

D'où :

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{F u_+}{\Lambda} = \frac{\lambda_+}{\Lambda} \quad \text{et} \quad \lambda_+ = t_+ \Lambda.$$

### 3.2. Mesure des nombres de transport par électrolyse.

3.2.1. Les réactions d'électrolyse sont :

— à la cathode  $\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

— à l'anode  $\text{Ag} + \text{Cl}^- - e \rightarrow \text{AgCl}$ .

Par passage de 1 F dans la cellule, il se produit :

— dans le compartiment cathodique : la formation d'une mole de  $\text{Cl}^-$  à l'électrode, la perte de  $t_-$  mole de  $\text{Cl}^-$  et l'arrivée de  $t_+$

mole d'ions  $K^+$  par migration ; le bilan est donc le gain de  $t_+$  mole de  $KCl$  ;

- dans le compartiment anodique : la perte d'une mole de  $Cl^-$  à l'électrode, l'arrivée de  $t_-$  mole de  $Cl^-$  et le départ de  $t_+$  mole de  $K^+$  par migration ; soit, en définitive, la perte de  $t_+$  mole de  $KCl$ .

Par conséquent, pour  $n$  faradays, le bilan est le transfert de  $nt_+$  moles de  $KCl$  du compartiment anodique vers le compartiment cathodique.

3.2.2. Le nombre de faradays consommés est :

$$n = \frac{30 \times 60 \times 10^{-2}}{96\,500} = \frac{18}{96\,500} \text{ F.}$$

La perte en  $KCl$  à l'anode est :

$$0,1 (10^{-2} - 9,085 \cdot 10^{-3}) = 0,915 \cdot 10^{-4} \text{ mole.}$$

$$\text{D'où : } t_+ = \frac{9,15 \cdot 10^{-5} \times 96\,500}{18} = 0,4905.$$

3.2.3. La conductivité équivalente de la solution de  $KCl$  est :

$$\Lambda = 141,3 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \text{ équiv.}^{-1}$$

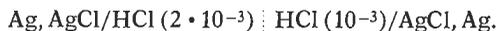
$$\lambda_+ = t_+ \Lambda = 69,3 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \text{ équiv.}^{-1}$$

$$\lambda_- = \Lambda - \lambda_+ = 72,0 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \text{ équiv.}^{-1}.$$

Les conductivités équivalentes des ions  $K^+$  et  $Cl^-$  sont voisines, justifiant l'hypothèse précédente.

3.3. Mesure des nombres de transport par potentiométrie.

On étudie la pile de concentration :



3.3.1. L'application de la formule de Nernst conduit à :

$$E_N = 0,059 \log \frac{2 \cdot 10^{-3}}{10^{-3}} = 0,0178 \text{ V}$$

(cette valeur correspondrait au transfert d'une mole de  $Cl^-$  du pôle  $\ominus$  vers le pôle  $\oplus$ ).

$$3.3.2. \text{ En réalité, } E = E_N + E_j.$$

Il y a migration des ions et création d'un potentiel de jonction  $E_j$  au niveau du diaphragme :

$$E_j = E - E_N = 0,0115 \text{ V.}$$

Pour passage d'un faraday, il y a migration de  $t_+$  mole de  $H^+$  et  $t_-$  mole de  $Cl^-$  :

- dans le compartiment contenant le pôle  $\ominus$ , il y a perte d'une mole de  $Cl^-$  à l'électrode, gain de  $t_- Cl^-$  et perte de  $t_+ H^+$  par migration ; bilan = perte de  $t_+ (HCl)$  ;
- dans le compartiment contenant le pôle  $\oplus$ , il y a formation d'une mole de  $Cl^-$  à l'électrode, départ de  $t_- Cl^-$  et arrivée de  $t_+ H^+$  par migration ; bilan = gain de  $t_+ (HCl)$ .

Le bilan global est le transfert de  $t_+$  mole d'acide chlorhydrique du compartiment où sa concentration est  $2 \cdot 10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup> vers le compartiment où sa concentration est  $10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>.

$$t_+ HCl (2 \cdot 10^{-3}) \rightarrow t_+ HCl (10^{-3})$$

$$\Delta G = -F E = 2 t_+ RT \ln \frac{10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}}$$

$$E = 2 t_+ (0,059 \log 2)$$

$$E_j = (2 t_+ - 1) 0,059 \log 2.$$

On en déduit :  $t_+ = 0,823.$

#### Remarque.

Le raisonnement ne tient pas compte de la faible variation du nombre de transport avec la concentration.

3.3.3. Le potentiel de jonction au niveau d'un diaphragme séparant deux solutions de KCl de concentrations  $c_1$  et  $c_2$  est :

$$|E_j| = [2 t(K^+) - 1] 0,059 \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Comme  $t(K^+) \simeq 0,5$ ,  $E_j$  est toujours très faible ; c'est parce que les conductivités équivalentes des ions  $K^+$  et  $Cl^-$  sont très voisines que le chlorure de potassium est utilisé pour la réalisation de ponts de jonction salins ; le potentiel de jonction introduit est alors négligeable.

#### 4. Conductivités équivalentes ioniques.

##### 4.1. Pour les électrolytes cités :

$$\lambda_0(Cl^-) = (1 - t_{o+}) \Lambda_0.$$

La conductivité équivalente limite de l'ion chlorure peut être calculée dans les différentes solutions :

— solution de LiCl :

$$\lambda_o(\text{Cl}^-) = 115,0 \cdot 10^{-4} \times 0,664 = 76,36 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \cdot \text{équiv.}^{-1},$$

— solution de NaCl :

$$\lambda_o(\text{Cl}^-) = 126,4 \cdot 10^{-4} \times 0,604 = 76,35 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \cdot \text{équiv.}^{-1},$$

— solution de CaCl<sub>2</sub> :

$$\lambda_o(\text{Cl}^-) = 135,8 \cdot 10^{-4} \times 0,562 = 76,32 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \cdot \text{équiv.}^{-1}.$$

Aux erreurs expérimentales près,  $\lambda_o(\text{Cl}^-)$  est constante et égale à  $76,3 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \cdot \text{équiv.}^{-1}$ .

La conductivité équivalente limite d'un ion en solution aqueuse est donc une caractéristique de cet ion.

4.2. En solution infiniment diluée :

$$\Lambda_o = \lambda_{o+} + \lambda_{o-}.$$

On peut alors calculer, à partir de  $\lambda_o(\text{Cl}^-)$ , les conductivités équivalentes limites des autres ions.

Cations	$10^4 \lambda_{o+} (\text{S. m}^2 \cdot \text{équiv.}^{-1})$	Anions	$10^4 \lambda_{o-} (\text{S. m}^2 \cdot \text{équiv.}^{-1})$
H <sup>+</sup>	349,8	OH <sup>-</sup>	197,6
Li <sup>+</sup>	38,7	Cl <sup>-</sup>	76,3
Na <sup>+</sup>	50,1	Br <sup>-</sup>	78,1
K <sup>+</sup>	73,5	I <sup>-</sup>	77,0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,4
Ag <sup>+</sup>	61,9	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	40,9

On remarquera que les ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>, dont le mécanisme de migration est particulier, possèdent des conductivités équivalentes nettement supérieures à celles des autres ions.

## II. ETUDE THÉORIQUE

### *Calcul préliminaire.*

Avec les valeurs numériques indiquées en préambule, on trouve :

$$\frac{1}{r} = 3,272 \cdot 10^9 \sqrt{I}.$$

### 1. *Effet électrophorétique.*

Pour chacun des ions de charge Z, l'atmosphère ionique, de rayon  $r$ , atteint sa vitesse limite  $v_c$  lorsque la force motrice :

$$Z e E \quad (E = \text{champ électrique})$$

est égale à la force de frottement due au solvant (coefficient de viscosité  $\eta$ ) :

$$6 \pi \eta r v_e.$$

$$\text{D'où :} \quad v_e = \frac{Z e E}{6 \pi \eta r}$$

Il en résulte pour chaque ion une diminution de mobilité  $u_e$  telle que  $v_e = u_e E$  et une diminution de conductivité équivalente  $\lambda_e = u_e F$ .

Par conséquent :

$$\lambda_e = \frac{Z e F}{6 \pi \eta r}$$

L'électrolyte considéré étant symétrique ( $Z_+ = Z_-$ ), la diminution de conductivité équivalente provoquée par l'effet électrophorétique est :

$$\Lambda_e = \lambda_{e+} + \lambda_{e-} = 2 \frac{Z e F}{6 \pi \eta r}$$

$$\Lambda_e = 2 \frac{e F}{6 \pi \eta} 3,272 \cdot 10^9 Z \sqrt{I}$$

$$B = 6,544 \cdot 10^9 \frac{e F}{6 \pi \eta} = 60,23 \cdot 10^{-4}$$

## 2. Effet de relaxation.

On a :

$$\Lambda_R = A Z^2 \Lambda_o \sqrt{I} = \frac{\Lambda_o}{4 \pi \varepsilon} \frac{Z^2 e^2}{3 k T} \frac{1}{2 + \sqrt{2}} 3,272 \cdot 10^9 \sqrt{I}$$

D'où :

$$A = \frac{1}{4 \pi \varepsilon} \frac{e^2}{3 k T} \frac{3,272}{3,414} 10^9 = 0,226.$$

## 3. Confrontation théorie-expérience.

$$\Lambda = \Lambda_o - (0,226 Z^2 \Lambda_o + 60,23 \cdot 10^{-4} Z) \sqrt{I}$$

3.1. Pour HCl,  $Z = 1$  et  $\Lambda_o = 426,1 \cdot 10^{-4}$  S. m<sup>2</sup>. équiv.<sup>-1</sup>.

$$\text{D'où :} \quad 10^4 \Lambda = 426,1 - 156,53 \sqrt{I}$$

La force ionique est :  $I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 c_i$  ( $c_i$  = concentration d'un ion de charge  $Z_i$ ).

Dans le cas d'un électrolyte mono-monovalent,

$$I = c.$$

Pour une solution d'acide chlorhydrique :

$$10^4 \Lambda = 426,1 - 156,53 \sqrt{c}.$$

Avec  $c = 10^{-2}$ ,  $\Lambda = 410,45 \cdot 10^{-4}$  S.m<sup>2</sup>.équiv.<sup>-1</sup>; la valeur expérimentale déduite du tableau I, est  $412 \cdot 10^{-4}$  S.m<sup>2</sup>.équiv.<sup>-1</sup>; l'accord théorie-expérience est alors satisfaisant.

Pour  $c = 10^{-1}$ , la théorie conduit à  $\Lambda = 376,6 \cdot 10^{-4}$  S.m<sup>2</sup>.équiv.<sup>-1</sup> alors que l'expérience donne  $391,3 \cdot 10^{-4}$  S.m<sup>2</sup>.équiv.<sup>-1</sup>; la théorie s'applique moins bien à une solution concentrée.

3.2. La formule établie est une formule limite, valable pour des forces ioniques inférieures ou égales à  $10^{-2}$ ; elle s'applique de façon satisfaisante tant que l'on peut considérer que les ions migrent indépendamment les uns des autres.

Deux critiques essentielles peuvent être faites à la théorie :

- on ne tient pas compte de la dimension finie des ions ;
- l'effet électrophorétique est calculé sans tenir compte de la déformation de l'atmosphère ionique.

#### 4. Conductivités équivalentes et nombres de transport.

4.1. L'équation 1 étant établie sans tenir compte de la dimension des ions, on peut en déduire que la diminution de  $\lambda_0$  due à l'effet électrophorétique est :

$$\frac{60,23}{2} 10^{-4} Z \sqrt{I}.$$

Celle due à l'effet de relaxation est :

$$0,226 Z^2 \lambda_0 \sqrt{I}.$$

D'où :

$$\lambda_+ = \lambda_{o+} - \left( A Z^2 \lambda_0 + \frac{B}{2} Z \right) \sqrt{I}.$$

4.2. Par définition :

$$t_+ = \frac{\lambda_0}{\Lambda} \quad \text{et} \quad t_{o+} = \frac{\lambda_{o+}}{\Lambda_0}$$

$$t_+ = \frac{\lambda_{o+} - \left( A Z^2 \lambda_0 + \frac{B}{2} Z \right) \sqrt{I}}{\Lambda_0 - \left( A Z^2 \Lambda_0 + B Z \right) \sqrt{I}}.$$

En divisant numérateur et dénominateur par  $\Lambda_0$ , il vient :

$$t_+ = \frac{t_{0+} - \left( A Z^2 t_{0+} + \frac{BZ}{2 \Lambda_0} \right) \sqrt{I}}{1 - \left( A Z^2 + \frac{BZ}{\Lambda_0} \right) \sqrt{I}}$$

En assimilant le dénominateur à  $1 - \varepsilon \approx \frac{1}{1 + \varepsilon}$ , on obtient :

$$t_+ = \left[ t_{0+} - \left( A Z^2 t_{0+} + \frac{BZ}{2 \Lambda_0} \right) \sqrt{I} \right] \left[ 1 + \left( A Z^2 + \frac{BZ}{\Lambda_0} \right) \sqrt{I} \right]$$

La solution étant diluée, les termes en  $I$  peuvent être négligés :

$$t_+ = t_{0+} + \left[ \frac{BZ}{\Lambda_0} t_{0+} + A Z^2 t_{0+} - \frac{BZ}{2 \Lambda_0} - A Z^2 t_{0+} \right] \sqrt{I}$$

$$t_+ = t_{0+} + \left[ t_{0+} \frac{BZ}{\Lambda_0} - \frac{BZ}{2 \Lambda_0} \right] \sqrt{I}$$

ou :

$$t_+ = t_{0+} + \frac{BZ}{\Lambda_0} [t_{0+} - 0,5] \sqrt{I}$$

4.3. Si  $t_{0+}$  est supérieur à 0,5,  $t_+$  augmente avec  $c$ ; au contraire,  $t_+$  varie en sens inverse de  $c$  si  $t_{0+} < 0,5$ .

En conclusion, la différence des nombres de transport des ions d'un électrolyte est d'autant plus grande que la solution est plus concentrée.

4.4. L'application de la formule précédente au cas considéré donne :

$$0,825 = t_{0+} + \frac{60,23}{426,1} (t_{0+} - 0,5) \sqrt{10^{-2}}$$

d'où :

$$t_{0+} = 0,8205.$$

On en déduit :

$$\lambda_0(\text{H}^+) = 0,8205 \times 426,1 \cdot 10^{-4} = 349,6 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \text{ équiv.}^{-1}$$

$$\lambda_0(\text{Cl}^-) = (426,1 - 349,6) 10^{-4} = 76,5 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \text{ équiv.}^{-1}.$$

L'accord est excellent avec les valeurs expérimentales calculées précédemment.

4.5. Dans le cas d'un électrolyte faible :

$$\Lambda = \alpha F(u_+ + u_-) = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-).$$

$$\text{D'où : } \Lambda = \alpha \left[ \Lambda_0 - (0,226 Z^2 \Lambda_0 + 60,23 \cdot 10^{-4} Z) \sqrt{I} \right].$$

III. APPLICATIONS DES MESURES DE CONDUCTIVITÉ  
A LA DÉTERMINATION DE CONSTANTES THERMODYNAMIQUES

1. Détermination de produits de solubilité.

1.1. Avec  $Z = 2$ , l'équation (1) devient :

$$\Lambda = \Lambda_0 - [0,904 \Lambda_0 + 120,46 \cdot 10^{-4}] \sqrt{4c}$$

ou encore :

$$\Lambda = \Lambda_0 - [1,808 \Lambda_0 + 240,92 \cdot 10^{-4}] \sqrt{c}.$$

1.2. Avec la précision indiquée  $\Lambda_s$  et  $\Lambda_0$  peuvent être confondus si  $\Lambda_s \geq 0,95 \Lambda_0$ ,

$$\text{ou : } 0,05 \Lambda_0 \geq [1,808 \Lambda_0 + 240,92 \cdot 10^{-4}] \sqrt{s}$$

Avec  $\Lambda_0 = 150 \cdot 10^{-4}$ , il faut :

$$s \leq 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}.$$

1.3. Cas du sulfate de baryum.

$$\begin{aligned} \text{On a alors : } \Lambda_0 &= (63,6 + 80,0) \cdot 10^{-4} \\ &= 143,6 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2. \text{équiv.}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{si : } \Lambda_s &\simeq \Lambda_0 & \Lambda_0 &= \frac{\chi_s}{10^3 \bar{c}} = \frac{\chi_s}{2 \cdot 10^3 \cdot s} \\ s &= 1,009 \cdot 10^{-5}. \\ K_s &= s^2 = 1,02 \cdot 10^{-10}. \end{aligned}$$

1.4. Cas du sulfate mercurieux :

$$\Lambda_0 = 148,6 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2. \text{équiv.}^{-1}.$$

$$1.4.1. \text{ Si } \Lambda_0 \simeq \Lambda_s \quad s = \frac{\chi_s}{2 \cdot 10^3 \Lambda_0} = 1,54 \cdot 10^{-3}, s \text{ est}$$

trop élevée et l'approximation n'est pas vérifiée.

1.4.2. On applique l'équation (1) :

$$\begin{aligned} \Lambda_s &= \frac{\chi_s}{2 \cdot 10^3 s} = 148,6 \cdot 10^{-4} - (1,808 \times 148,6 + 240,92) \cdot 10^{-4} \sqrt{s} \\ \frac{2,286}{s} \cdot 10^{-5} &= 10^{-4} (148,6 - 509,6) \sqrt{s}. \end{aligned}$$

L'équation à résoudre est :

$$\frac{0,2286}{s} = 148,6 - 509,6 \sqrt{s}.$$

En partant de  $\sqrt{s} = \sqrt{15,4 \cdot 10^{-4}}$ , on trouve, par approximations successives :

$$s = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.$$

1.4.3. En désignant par  $\gamma_{\pm}$  le coefficient d'activité ionique moyen :

$$K_s = s^2 \gamma_{\pm}^2$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,5 \times 4 \sqrt{4s} = -4\sqrt{s}.$$

D'où :

$$\begin{aligned} \text{p}K_s &= -\log K_s = -2 \log s + 8\sqrt{s} \\ \text{p}K_s &= 5,83 \quad \text{et} \quad K_s = 1,48 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

## 2. Détermination de constantes d'acidité.

### 2.1. Couple HA/A<sup>-</sup>.

Dans le cas de l'acide monochloroacétique,

$$\Lambda_0 = 389,6 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \cdot \text{équiv.}^{-1}.$$

$$\text{Pour } c = 5 \cdot 10^{-2}, \quad \Lambda = \frac{0,3195}{50} = 63,9 \cdot 10^{-4} \text{ S. m}^2 \cdot \text{équiv.}^{-1}.$$

$$\text{D'où :} \quad \Lambda = \alpha \left[ 389,6 - 148,28 \sqrt{c\alpha} \right] \cdot 10^{-4}.$$

$$2.1.1. \text{ On pose } \Lambda = \alpha \Lambda_x.$$

$$\text{Si } \alpha \text{ est petit, } \Lambda_x \simeq \Lambda_0 \quad \text{et} \quad \alpha \simeq \frac{63,9}{389,6} = 0,164.$$

2.1.2.  $\alpha$  n'étant pas négligeable devant l'unité, il faut résoudre l'équation précédente par approximations successives.

Avec  $c = 5 \cdot 10^{-2}$ , on a :

$$\Lambda_x = (389,6 - 33,15 \sqrt{\alpha}) \cdot 10^{-4} = 63,9 \cdot 10^{-4} \alpha.$$

On obtient :

$$\alpha = 0,170.$$

$$2.1.3. \text{ On a : } K_a = c \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \gamma_{\pm}^2 = K'_a \gamma_{\pm}^2.$$

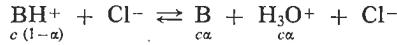
$$K'_a = 1,74 \cdot 10^{-3} \quad \text{et} \quad \text{p}K'_a = 2,759.$$

En appliquant la loi limite de Debye-Hückel,

$$\begin{aligned} \text{p}K_a &= \text{p}K'_a + \sqrt{c\alpha} = 2,759 + 0,092 \\ \text{p}K_a &= 2,85. \end{aligned}$$

2.2. Couple  $BH^+/B$ .

Pour la première solution, compte tenu de l'équilibre :



on a : 
$$\Lambda_1 = \frac{\chi_1}{10^3 c} = \lambda_{Cl^-} + \alpha\lambda_{H^+} + (1-\alpha)\lambda_{BH^+}.$$

L'addition d'un excès d'aniline provoque un déplacement de l'équilibre vers le premier membre :

$$\Lambda_2 = \frac{\chi_2}{10^3 c} = \lambda_{BH^+} + \lambda_{Cl^-}.$$

2.2.1. En désignant par  $\Lambda_3$  la conductivité équivalente d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c$  :

$$\Lambda_3 = \frac{\chi_3}{10^3 c} = \lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}$$

on fait apparaître :

$$\Lambda_1 - \Lambda_2 = \alpha(\lambda_{H^+} - \lambda_{BH^+}) = \alpha(\Lambda_3 - \Lambda_2).$$

D'où :

$$\alpha = \frac{\Lambda_1 - \Lambda_2}{\Lambda_3 - \Lambda_2} = \frac{\chi_1 - \chi_2}{\chi_3 - \chi_2} = 0,04$$

$$2.2.2. K_a = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} = c \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 1,67 \cdot 10^{-5}.$$

## 3. Etude d'association d'ions.

## 3.1. Formation de paires d'ions.

Pour  $MgSO_4$ ,  $\Lambda_0 = 133,0 \cdot 10^{-4}$  S. m<sup>2</sup>. équiv.<sup>-1</sup>.

3.1.1. En supposant l'électrolyte totalement ionisé,

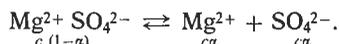
$$\Lambda = 133 \cdot 10^{-4} - (0,904 \times 133 + 120,46) \cdot 10^{-4} \sqrt{4c}$$

$$\Lambda = 117,8 \cdot 10^{-4}$$
 S. m<sup>2</sup>. équiv.<sup>-1</sup>.

On aurait alors :

$$x = 10^3 \bar{c} \Lambda = 2 \Lambda = 2,356 \cdot 10^{-2}$$
 S. m<sup>-1</sup>.

3.1.2. La conductivité réelle de la solution est légèrement inférieure à cette valeur ; une faible proportion de l'électrolyte reste à l'état de paires d'ions qui ne participent pas à la conduction :



Il faut donc appliquer l'équation théorique relative aux électrolytes faibles :

$$\Lambda = \alpha(133 - 15,2 \sqrt{\alpha}) \cdot 10^{-4} = 108,5 \cdot 10^{-4}$$

Sachant que  $\alpha$  est voisin de l'unité, cette équation se résoud par approximations successives en partant de  $\sqrt{\alpha} = 1$ .

On trouve :  $\alpha = 0,916$ .

3.1.3. La constante K de dissociation de la paire d'ions est donnée par :

$$K = c \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \gamma_{\pm}^2 = 9,99 \cdot 10^{-3} \gamma_{\pm}^2$$

D'où :  $pK = -\log K = 2,001 - 2 \log \gamma_{\pm}$ .

Dans le cas présent,  $\log \gamma_{\pm} = -0,5 \times 4 \sqrt{4c\alpha} = -4 \sqrt{c\alpha}$ ,

$$pK = 2,001 + 0,243 = 2,243$$

$$K = 5,7 \cdot 10^{-3}$$

### 3.2. Formation de triplets d'ions.

3.2.1. Dans le cas d'un électrolyte faible,  $\Lambda$  diminue quand  $c$  augmente ; le même phénomène se produit quand il y a formation de paires d'ions.



se déplace vers la droite ( $\alpha$  diminue) quand  $c$  augmente. S'il y a formation de triplets d'ions selon :



$\Lambda$  augmente à nouveau lorsque  $c$  croît.

3.2.2. On pose  $\beta c = [\text{MXM}^+] = [\text{XMX}^-]$ .

$\beta$  est négligeable par rapport à l'unité, la proportion de triplets étant faible.

De même, la paire d'ions étant peu dissociée,  $\alpha \ll 1$  et  $[\text{M}^+ \text{X}^-] \simeq c$ . On peut alors écrire la constante de dissociation des triplets :

$$K' \simeq \frac{c\alpha}{c\beta} c = c \frac{\alpha}{\beta}$$

et la constante de dissociation de la paire d'ions :

$$K \simeq \frac{c^2 \alpha^2}{c} = c\alpha^2.$$

D'où :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{c}{K'} \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{\frac{Kc}{K'^2}}$$

Avec les notations du texte :

$$\Lambda = 2\alpha\lambda + \beta\lambda' = 2 \left( \sqrt{\frac{K}{c}} \lambda + \sqrt{\frac{Kc}{K'^2}} \lambda' \right)$$

3.2.3. Au minimum de conductivité équivalente :

$$\frac{d\Lambda}{dc} = 0 = -\frac{1}{2} c^{-3/2} (2\lambda\sqrt{K}) + \frac{1}{2} c^{-1/2} \left( 2\lambda' \sqrt{\frac{K}{K'^2}} \right)$$

$$c_{min} = \frac{\lambda\sqrt{K}}{\lambda' \sqrt{\frac{K}{K'^2}}} = \frac{\lambda}{\lambda'} K'.$$

3.2.4. Avec  $c_{min} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ , on a :

$$K' = 2,4 \cdot 10^{-4} \frac{5 \cdot 10^{-4}}{15 \cdot 10^{-4}} = 8 \cdot 10^{-5}.$$

Par ailleurs :

$$\Lambda_{min} = 2 \left[ \lambda \sqrt{\frac{K\lambda}{K'\lambda}} + \lambda' \sqrt{\frac{K\lambda}{K'\lambda'}} \right]$$

$$\Lambda_{min} = 2 \left[ \sqrt{\frac{K\lambda\lambda'}{K'}} + \sqrt{\frac{K\lambda\lambda'}{K'}} \right] = 4 \sqrt{\frac{K\lambda\lambda'}{K'}}$$

$$\Lambda_{min} = 3,68 \cdot 10^{-8} = 4 (75 \cdot 10^{-8})^{1/2} \left( \frac{K}{K'} \right)^{1/2}$$

$$\left( \frac{K}{K'} \right)^{1/2} = \frac{3,68 \cdot 10^{-8}}{4 \times 8,66 \cdot 10^{-4}} = 1,06 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{K}{K'} = 1,12 \cdot 10^{-10} \quad \text{et} \quad K = 9,0 \cdot 10^{-15}.$$

## IV. TITRAGES CONDUCTIMÉTRIQUES

## 1. Titrage d'un acide fort par une base forte.

Titrage de HCl ( $v_a$ ;  $c_a$ ) par NaOH ( $v_b$ ;  $c_b$ ).

1.1. A l'équivalence,  $c_a v_a = c_b v_e$ .

On a :

$$\chi_e = c_e (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \quad \text{avec} \quad c_e = c_a \frac{v_a}{v_a + v_b} = c_a \frac{v_a}{v_a + v_e}$$

D'où :

$$c_e = c_a \frac{v_a}{v_a + v_a \frac{c_a}{c_b}} = \frac{c_a c_b}{c_a + c_b}$$

$$\chi_e = \frac{c_a c_b}{c_a + c_b} (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}).$$

1.2. A chaque instant du titrage,  $\chi = \sum_i (c_i \lambda_i)$ .

1.2.1. Avant l'équivalence, les ions  $\text{OH}^-$  sont en quantité négligeable.

$$[\text{Na}^+] = c_b \frac{v_b}{v_a + v_b} \quad [\text{Cl}^-] = c_a \frac{v_a}{v_a + v_b}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+] = \frac{c_a v_a - c_b v_b}{v_a + v_b}.$$

La conductivité est donnée par :

$$\chi = \frac{1}{v_a + v_b} [c_a v_a (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) + c_b v_b (\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{H}^+})].$$

1.2.2. Après l'équivalence, c'est la concentration en proton qui est négligeable. Les concentrations en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont toujours données par les mêmes expressions ; de plus :

$$[\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-] = \frac{c_b v_b - c_a v_a}{v_a + v_b}.$$

D'où :

$$\chi = \frac{1}{v_a + v_b} [c_a v_a (\lambda_{\text{Cl}^-} - \lambda_{\text{OH}^-}) + c_b v_b (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-})].$$

On vérifie que les deux expressions de  $\chi$  conduisent à  $\chi = \chi_e$  lorsque  $v_b = v_e$ .

1.3. La conductivité  $\chi$  est une fonction affine de  $v_b$  si  $v_a \gg v_b$  ou  $c_a \ll c_b$ .

On obtient deux segments de droite lorsque le titrant est utilisé en solution plus concentrée que la substance à doser. La pente du premier segment, proportionnelle à  $(\lambda_{Na^+} - \lambda_{H^+})$  est négative ; celle du second segment, proportionnelle à  $(\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-})$  est positive.

1.4. Les valeurs de  $\chi$  obtenues montrent que la solution titrante n'est pas suffisamment concentrée ; pour s'affranchir de la dilution, il faut, pour chaque valeur de  $v_b$ , calculer :

$$\chi' = \chi \frac{v_a + v_b}{v_a}$$

On obtient alors une représentation linéaire, permettant de déterminer  $v_e = 9,0 \text{ cm}^3$ .

D'où :  $c_a = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ .

## 2. Titrage d'un acide faible par une base forte.

Titration d'un acide faible (concentration  $c$ ) par une solution concentrée de soude ( $v_b \ll v_a$ ) ; à un instant donné  $[Na^+] = cx$ .

2.1. Si l'acide n'est pratiquement pas ionisé, la conductivité au départ est négligeable.

2.1.1. Jusqu'à l'équivalence, la conductivité est due aux ions  $Na^+$  et  $A^-$  :

$$\chi = cx(\lambda_{Na^+} + \lambda_{A^-}).$$

A l'équivalence, la conductivité est celle d'une solution de  $A^- Na^+$  de concentration  $c$  :

$$\chi_e = c(\lambda_{Na^+} + \lambda_{A^-}).$$

Au-delà de l'équivalence,  $\chi$  augmente par addition d'un excès de soude :

$$\chi = c(\lambda_{Na^+} + \lambda_{A^-}) + c(x-1)(\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-})$$

$$\chi = c(\lambda_{A^-} - \lambda_{OH^-}) + cx(\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}).$$

2.1.2. Les expressions de  $\chi$  pour  $x < 1$  et  $x > 1$  montrent que la conductivité est proportionnelle à  $x$ . Dans la représentation  $\chi = f(x)$ , le premier segment correspond à la formation de  $A^- Na^+$  (droite de sel) ; les deux segments se coupent pour  $x = 1$ .

2.2. L'ion  $A^-$  étant une base, des ions  $OH^-$  apparaissent avant l'équivalence :



2.2.1. Tout se passe comme si des ions  $A^-$  étaient remplacés par des ions  $OH^-$  plus mobiles. La conductivité est supérieure à celle correspondant à la droite de sel.

On a toujours :

$$[Na^+] = cx \quad \text{mais} \quad [A^-] = cx - [OH^-].$$

D'où :

$$x = cx \lambda_{Na^+} + (cx - [OH^-]) \lambda_{A^-} + [OH^-] \lambda_{OH^-}.$$

2.2.2. La déformation de la courbe de titrage ne doit apparaître qu'au voisinage de l'équivalence.

Pour  $x < 0,75$ , il faut  $\frac{x - x_{sel}}{x_{sel}} < 10^{-2}$ .

Soit : 
$$\frac{(\lambda_{OH^-} - \lambda_{A^-}) [OH^-]}{(\lambda_{Na^+} + \lambda_{A^-}) cx} < 10^{-2}.$$

Avec les valeurs indiquées  $\frac{150}{90} \frac{[OH^-]}{0,75} < 10^{-2} c$ .

Mais :

$$K_a = \frac{[A^-] [H^+]}{[HA]} \approx \frac{x}{1-x} \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

soit avec  $x = 0,75$   $[OH^-] = \frac{3 \cdot 10^{-14}}{K_a}$ .

La condition devient :  $\frac{150}{90} \frac{3 \cdot 10^{-14}}{0,75} < 10^{-2} c K_a$ .

$$K_a c > 6,7 \cdot 10^{-12}.$$

2.3. Si l'ionisation de l'acide n'est pas négligeable, la conductivité initiale, due aux ions  $H^+$  et  $A^-$ , est relativement importante.

2.3.1. Lors des premières additions de soude, il y a remplacement d'ions  $H^+$  par  $Na^+$  et la conductivité diminue. Lorsqu'une quantité suffisante d'ions  $A^-$  est formée, l'ionisation propre de l'acide devient négligeable. L'addition ultérieure de soude provoque l'apparition d'ions  $Na^+$  et  $A^-$  et  $x$  augmente à nouveau.

2.3.2. Pour  $x > 0,5$ , il faut  $\frac{x - x_{sel}}{x_{sel}} < 10^{-2}$ .

La différence  $\chi - \chi_{sel}$  est due aux ions  $H^+$  et  $A^-$  provenant de l'ionisation de l'acide :

$$\chi - \chi_{sel} = (\lambda_{A^-} + \lambda_{H^+}) [H^+].$$

Avec  $K_a = [H^+] \frac{x}{1-x} = [H^+]$  pour  $x = 0,5$ , la condition

devient :

$$\frac{(\lambda_{A^-} + \lambda_{H^+}) K_a}{(\lambda_{A^-} + \lambda_{Na^+}) c x} < 10^{-2}$$

$$\frac{K_a}{c} < 10^{-2} \times 0,5 \frac{90}{380}$$

$$K_a < 1,18 \cdot 10^{-3} c.$$

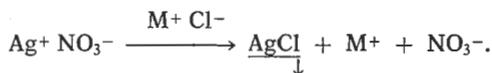
2.4. Il faut en définitive :

$$\frac{6,7 \cdot 10^{-12}}{c} < K_a < 1,18 \cdot 10^{-3} c.$$

Avec :  $c = 10^{-2}$   $6,7 \cdot 10^{-10} < K_a < 1,18 \cdot 10^{-5}$ .

### 3. Titrages par précipitation.

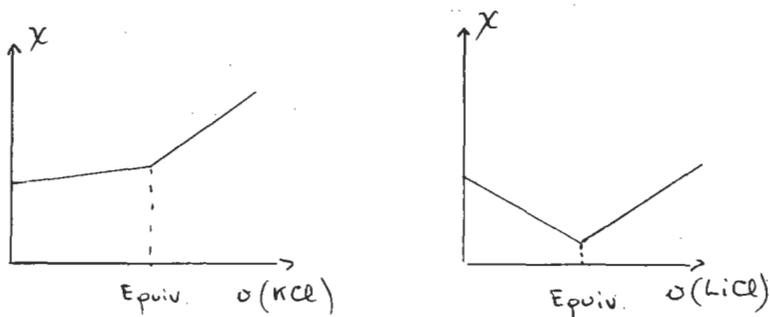
Lors du titrage de  $AgNO_3$  par  $MCl$ , les ions  $Ag^+$  de la solution initiale sont remplacés par les ions  $M^+$  :



3.1. Si le titrant est  $KCl$ , jusqu'à l'équivalence  $\chi$  augmente lentement, l'ion  $K^+$  ( $\lambda = 73,5 \cdot 10^{-4}$  S. m<sup>2</sup>. équiv.<sup>-1</sup>) étant légèrement plus mobile que l'ion  $Ag^+$  ( $\lambda = 61,9 \cdot 10^{-4}$  S. m<sup>2</sup>. équiv.<sup>-1</sup>).

Si le titrant est  $LiCl$ ,  $\chi$  diminue jusqu'à l'équivalence, l'ion  $Li^+$  ( $\lambda = 38,7 \cdot 10^{-4}$  S. m<sup>2</sup>. équiv.<sup>-1</sup>) étant nettement moins mobile que l'ion  $Ag^+$ .

Dans les deux cas,  $\chi$  augmente après l'équivalence par suite de l'addition d'un excès d'ions  $Cl^-$  et  $M^+$ .



3.2. La courbe de titrage par LiCl est constituée de deux segments de droite formant entre eux un angle plus faible. L'équivalence sera donc repérée avec une meilleure précision.

BOURDAIS, DEPEZAY, TALLEC.

---

# Agrégation

## Option physique appliquée

SESSION DE 1981

### Epreuve C

#### PROBLEME D'ELECTRICITE, D'ELECTRONIQUE, D'ELECTROTECHNIQUE ET D'AUTOMATIQUE

(Durée : 6 heures)

Matériel : 3 feuilles de papier millimétré.

#### ANALYSEUR DE SPECTRE

*Les trois parties sont indépendantes.*

La partie I traite du plan de fréquence de l'appareil.

La partie II est réservée à l'étude du fonctionnement et de la réalisation d'un amplificateur à bande étroite pour analyseur de spectre.

La partie III concerne l'étude de la réalisation d'un oscillateur à fréquence réglable à partir d'un oscillateur à quartz et d'une boucle à verrouillage de phase.

Un analyseur de spectre permet de visualiser sur un écran cathodique le spectre d'un signal  $e(t)$ .

Si le signal est périodique et si sa décomposition en série de Fourier est telle que :

$$e(t) = \frac{A_0}{2} + C_1 \cdot \cos(\omega t + \varphi_1) + C_2 \cdot \cos(2\omega t + \varphi_2) + \dots \\ \dots + C_n \cdot \cos(n\omega t + \varphi_n) + \dots$$

l'appareil indique les valeurs absolues des termes  $C_n$  en fonction des fréquences correspondantes.

On rappelle que le spectre d'une tension sinusoïdale, de valeur instantanée  $u = U \cdot \cos(\omega t + \varphi)$ , comprend deux raies, l'une à la pulsation  $\omega$ , l'autre à la pulsation  $-\omega$ . De ce fait, les spectres des signaux  $e_1(t) = \sin(\omega_0 - \omega)t$  et  $e_2(t) = \sin(\omega - \omega_0)t$  sont identiques.

Les candidats sont donc invités à dessiner des schémas représentant les deux parties, symétriques par rapport à l'origine, de chaque spectre.

Le schéma synoptique simplifié de l'appareil est le suivant (fig. 1) :

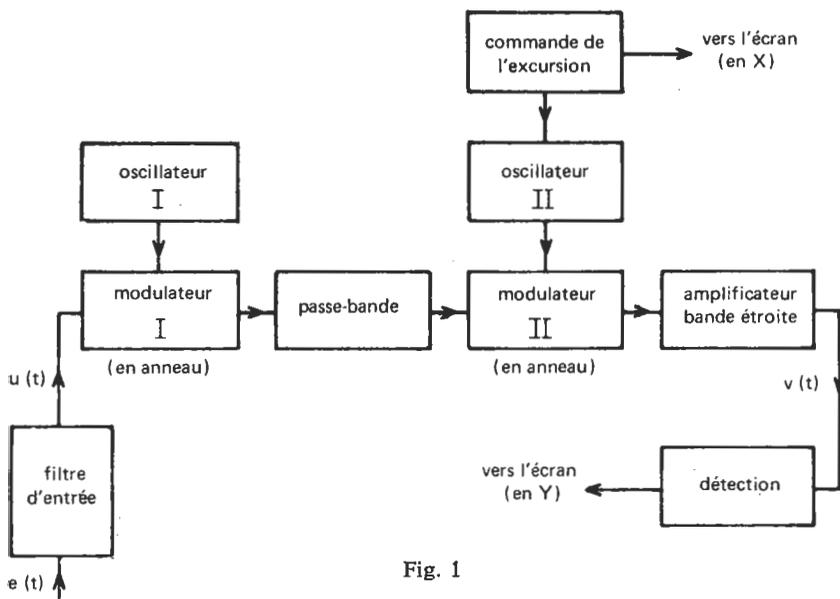


Fig. 1

L'appareil comporte trois réglages principaux :

- la fréquence centrale ;
- l'excursion de fréquence ;
- la sélectivité.

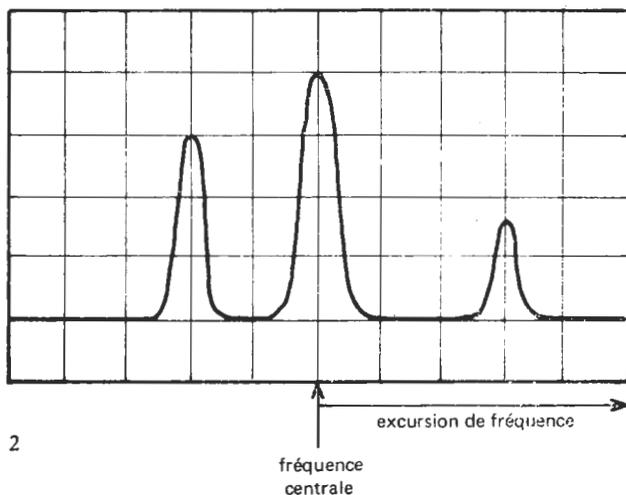


Fig. 2

La fig. 2 représente ce que l'on peut par exemple voir sur l'écran. Si la fréquence centrale est de 2,030 MHz et si l'excursion est 25 kHz, on voit trois raies, aux fréquences 2,020 MHz et 2,045 MHz.

Le réglage de la fréquence de l'oscillateur I permet de déterminer la fréquence centrale.

L'oscillateur II est vobulé : sa fréquence varie autour d'une fréquence centrale fixe, en fonction d'une tension de commande qui est aussi appliquée à l'entrée X du tube cathodique. A la variation de cette tension de commande correspond un balayage linéaire en fréquence. A l'amplitude de cette variation correspond l'excursion de fréquence :

$$\Delta f = \frac{\Delta \omega}{2\pi}.$$

L'excursion maximale de pulsation est  $\Delta\omega_{max}$ . On peut donc voir sur l'écran un spectre de largeur  $2\Delta\omega_{max}$  au maximum.

Enfin le réglage de sélectivité correspond au réglage de la bande passante de l'amplificateur à bande étroite.

Dans tout ce qui suit, lorsque la pulsation caractéristique  $\omega_i$  d'un organe de l'analyseur ou d'un signal peut varier entre deux limites extrêmes, on notera  $\omega'_i$  la borne inférieure de l'intervalle de variation et  $\omega''_i$  sa borne supérieure.

Ainsi, par exemple, la pulsation  $\omega_2$  de l'oscillateur II sera comprise entre  $\omega'_2$  et  $\omega''_2$ .

La graduation centrale de l'appareil correspond à une pulsation  $\omega_0$  du signal d'entrée qui peut être comprise entre  $\omega'_0$  et  $\omega''_0$ . Compte tenu de la largeur de l'écran, les spectres que l'on peut visualiser, par tranches de largeur maximale  $2\Delta\omega_{max}$ , ont donc des pulsations comprises entre  $\omega' = \omega'_0 - \Delta\omega_{max}$  et  $\omega'' = \omega''_0 + \Delta\omega_{max}$ . La bande ( $\omega', \omega''$ ) peut donc, selon les cas, ne contenir que des pulsations positives ou, au contraire, déborder quelque peu vers les pulsations négatives.

A l'exception de  $\omega'$ , toutes les autres valeurs littérales, notées  $\omega_i$ ,  $f_i$  ou  $\Delta\omega$  seront toujours supposées positives.

## I. ETUDE GÉNÉRALE

On suppose dans cette partie que tous les sous-ensembles mis en œuvre dans l'analyseur sont parfaits. En particulier :

- chaque modulateur en anneau est tel que, soumis aux tensions  $V_1 \cdot \cos \omega_1 t$  et  $V_2 \cdot \cos \omega t$ , il en effectue le produit des valeurs instantanées, donnant en sortie une tension d'expression :  $K \cdot V_1 \cdot V_2 \cos \omega_1 t \cdot \cos \omega t$  ;
- la bande passante de l'amplificateur à bande étroite est suffisamment faible pour qu'on puisse négliger sa largeur. Sa pulsation centrale  $\omega_4$  est fixe ; son temps de réponse est négligeable ;
- la tension détectée est à chaque instant proportionnelle à l'amplitude de la tension sinusoïdale  $v(t)$  ;
- le filtre passe-bande transmet sans atténuation dans sa bande passante ; il atténue infiniment en dehors de celle-ci ; sa largeur de bande est fixe.

On note ainsi les pulsations en différents points du circuit (fig. 3) :

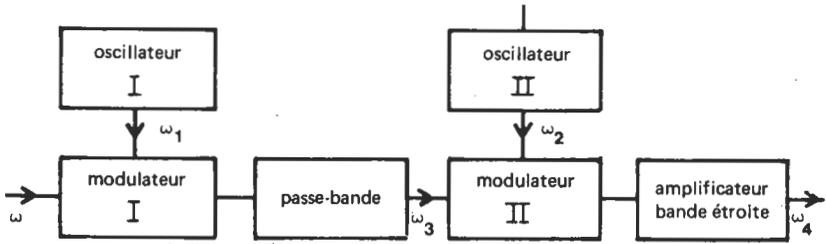


Fig. 3

I.1.1. Montrer qu'il est intéressant de choisir pour ce filtre passe-bande une largeur de bande  $\omega''_3 - \omega'_3$  égale à  $2\Delta\omega_{max}$  (on rappelle que  $\Delta\omega_{max}$  est l'excursion maximale de pulsation).

*On supposera ceci réalisé dans tout ce qui suit.*

I.1.2. Montrer qu'à la sortie du filtre passe-bande, un signal de pulsation  $\omega_3$  peut avoir été obtenu à partir de deux signaux  $u(t)$  de pulsations  $\omega_a$  et  $\omega_b$  différentes, pour une valeur donnée de la pulsation de l'oscillateur I (on supposera  $\omega_a < \omega_b$  avec  $\omega_a$  et  $\omega_b$  positives).

Exprimer  $\omega_a$  et  $\omega_b$  en fonction de  $\omega_1$  et  $\omega_3$ .

*Application numérique :*

Pour un appareil particulier, on observe une raie sur l'écran alors que la fréquence  $f_1$  de l'oscillateur I est réglée à 40 MHz et que la fréquence de l'oscillateur II, à l'instant où apparaît la raie, est de 30 MHz. L'appareil est tel que  $\Delta f_{max} = 1$  MHz.

La bande passante du filtre passe-bande est comprise entre  $f'_3 = 32$  MHz et  $f''_3 = 34$  MHz.

La fréquence centrale  $f_4$  de l'amplificateur à bande étroite est 2,7 MHz. Quelles sont les fréquences  $f_a$  et  $f_b$  possibles à l'entrée du modulateur I ?

I.1.3. Dans le cas où la pulsation  $\omega'_o$  est nulle, montrer qu'un filtre passe-bas idéal (fig. 4) de pulsation de coupure  $\omega_c$  supérieure à  $\omega''_o + \Delta\omega_{max}$ , mais cependant pas trop élevée, suffit à éliminer la confusion possible entre une pulsation appartenant à la bande  $(\omega', \omega'')$  et une autre pulsation hors bande.

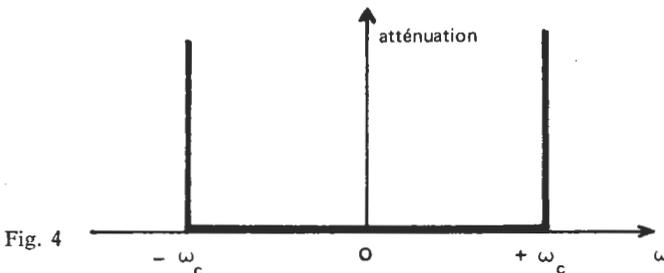


Fig. 4

L'appareil considéré dans la question précédente est destiné à observer des spectres avec des fréquences centrales d'écran comprises entre 0 et 22 MHz. Proposer une valeur convenable pour la fréquence de coupure  $f_c$ .

Dans la suite du problème, on supposera toujours que le filtre d'entrée est un filtre passe-bas idéal (fig. 4) tel que  $\omega''_o + \Delta\omega_{max} = \omega_c$ , et que la pulsation  $\omega'_o$  est nulle.

## I.2. Premier changement de fréquence.

I.2.1. Montrer qu'il y a deux possibilités de choix de la bande passante du filtre passe-bande.

Exprimer dans chacun des cas les pulsations  $\omega'_3$  et  $\omega''_3$  en fonction de  $\omega'_1$ ,  $\omega''_1$ ,  $\omega''_o$  et  $\Delta\omega_{max}$ . Montrer que dans les deux cas, la largeur  $\omega''_1 - \omega'_1$  s'exprime de la même manière en fonction de  $\omega''_o$ .

I.2.2. Montrer que, pour chaque choix possible, et si l'on choisit une pulsation  $\omega'_1$  trop basse, une même pulsation  $\omega_3$  peut être obtenue en sortie du passe-bande à partir de deux pulsations du signal d'entrée différentes mais comprises dans la bande de fréquence analysée.

Déterminer alors, pour chaque choix possible, l'inégalité que doit vérifier  $\omega'_1$ , lorsque  $\omega''_o$  et  $\Delta\omega_{max}$  sont fixées, pour que ce défaut n'apparaisse pas.

### Application numérique :

Un appareil permet de visualiser des spectres avec des fréquences centrales de graduation de l'écran comprises entre  $f'_o = 0$  et  $f''_o = 22$  MHz. L'excursion maximale de fréquence,  $\Delta f_{max}$ , vaut 1 MHz.

a) La fréquence basse du filtre passe-bande  $f'_3$  vaut 32 MHz.

Déterminer les deux solutions possibles pour le couple de fréquences  $f'_1$  et  $f''_1$ . Les deux couples de solutions conviennent-ils ?

b) Même question, mais avec  $f'_3 = 9$  MHz.

## I.3. Deuxième changement de fréquence.

I.3.1. Montrer que trois solutions sont possibles pour effectuer ce deuxième changement de fréquence.

Exprimer, dans chaque cas, les pulsations  $\omega'_2$  et  $\omega''_2$  en fonction de  $\omega'_3$ ,  $\omega''_3$  et  $\omega_4$ , dans le cas où l'on veut analyser le spectre par tranches de largeurs  $2\Delta\omega_{max}$ .

I.3.2. Les pulsations  $\omega'_3$  et  $\omega''_3$  sont fixées. On cherche à placer la pulsation  $\omega_4$ . Déterminer, pour chaque cas possible, la (ou les) condition(s) que doit vérifier  $\omega_4$  en fonction de  $\omega''_3$  ou  $\Delta\omega_{max}$ , pour que ce second changement de fréquence n'altère pas la possibilité d'établir une bijection entre l'ensemble des spectres de fréquences extrêmes  $f'_o - \Delta f_{max}$  et  $f''_o + \Delta f_{max}$  et l'ensemble des figures observées sur l'écran.

### Application numérique :

$$f'_3 = 32 \text{ MHz}, \quad f''_3 = 34 \text{ MHz}, \quad \Delta f_{max} = 1 \text{ MHz}.$$

a) La fréquence  $f_4$  vaut 40 MHz.

Déterminer les solutions possibles pour les couples de fréquences  $f'_2$  et  $f''_2$ .

b) Même question, mais avec  $f_4 = 2,7$  MHz.

## II. AMPLIFICATEUR A BANDE ÉTROITE ET ACCORD RÉGLABLE

Dans cette partie, on se propose d'étudier deux réglages de l'analyseur de spectre, celui de l'amplificateur à bande étroite et celui du balayage.

Une étude préliminaire, concernant l'étude d'un filtre particulier, est proposée. Elle est destinée à établir un certain nombre de résultats qui seront utilisés par la suite pour résoudre, par analogie, les questions relatives aux réglages précités.

### II.1. Etude d'un circuit oscillant parallèle.

On considère le circuit représenté sur la fig. 5, où  $i$  est l'intensité débitée par un générateur de courant supposé parfait :  $i = I \cdot \sin \omega_0 t$ .

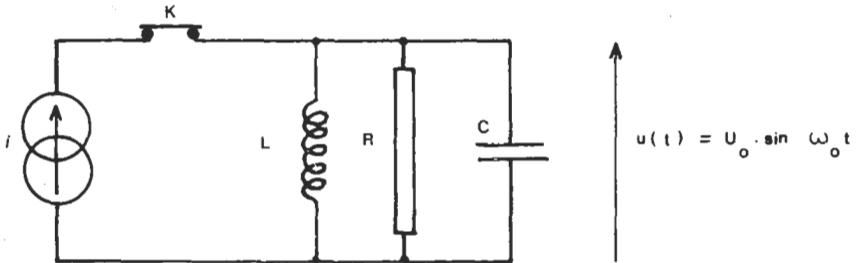


Fig. 5

$\omega_0$  est la pulsation de résonance du circuit.

On note  $Q$  (facteur de qualité) le rapport, en régime permanent et à la pulsation  $\omega_0$ , de la puissance réactive mise en jeu dans un terme réactif à la puissance active dissipée dans  $R$ .

II.1.1. Exprimer  $Q$  en fonction de  $R$ ,  $L$  et  $C$ . On suppose  $Q$  très supérieur à l'unité. Donner une autre définition de  $Q$  faisant intervenir la sélectivité du circuit.

II.1.2. Le régime permanent étant atteint, on ouvre l'interrupteur  $K$  à un instant considéré comme origine, et on considère la dissipation par  $R$  de l'énergie  $W_0$  accumulée par le dipôle pendant le régime permanent.

Donner la loi d'évolution de l'énergie  $W$  du dipôle et celle de l'amplitude  $U$  de la tension, en admettant que pendant chaque alternance  $u$  reste encore une fonction sinusoïdale du temps de pulsation  $\omega_0$ .

On appellera temps de réponse  $\tau$  du circuit oscillant la durée au bout de laquelle, après l'ouverture de  $K$ , l'amplitude de la tension n'est plus que 13,5 % de sa valeur initiale.

Exprimer  $\tau$  en fonction de  $\omega_0$  et  $Q$ .

Dessiner l'allure de la réponse  $U(t)$  du circuit oscillant à une excitation de la forme :

$$i(t) = 0 \text{ pour } t < 0 \text{ et pour } t > \tau$$

$$i(t) = I_0 \cdot \sin \omega_0 t \text{ pour } 0 < t < \tau$$

(on rappelle que  $U$  est l'amplitude de la tension  $u$ ).

II.2. L'amplificateur à bande étroite représenté sur le schéma synoptique de la fig. 1 possède une fonction de transfert  $\underline{A}(j\omega)$  de module  $A(\omega)$  représenté sur la fig. 6.

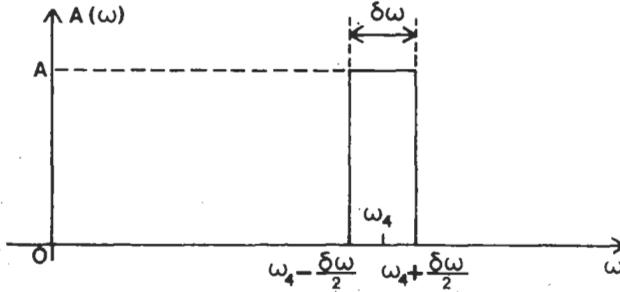


Fig. 6

La fréquence  $f_1$  de l'oscillateur I est fixe; l'amplitude de la commande de l'excursion de l'oscillateur II est telle que l'excursion en fréquence de l'analyseur soit  $\Delta f$ .

On note  $D$  la durée de balayage de l'ensemble de l'écran, si bien que la vitesse de balayage :

$$V = \frac{2 \Delta f}{D}$$

s'exprime en  $\text{Hz} \cdot \text{s}^{-1}$ .

II.2.1. On suppose que la tension  $e(t)$  analysée est une fonction périodique du temps. Montrer que l'amplificateur à bande étroite peut être amené à répondre à toute raie dont la fréquence est comprise entre  $f'_0 - \Delta f_{\max}$  et  $f''_0 + \Delta f_{\max}$ . Quelle est la durée  $\delta t$  pendant laquelle chaque raie est analysée ?

II.2.2. On admettra que l'amplificateur à bande étroite a le temps de réponse  $\tau$  que le circuit oscillant parallèle, étudié à la question II.1., de même fréquence centrale et de même facteur de qua-

lité  $\left( Q = \frac{\omega_4}{\delta \omega} \right)$ . (En fait les temps de réponse diffèrent d'un facteur

très proche de l'unité.)

A quelle condition doit satisfaire la vitesse de balayage  $V$  pour que, après détection (supposée instantanée), le signal maximal obtenu diffère de moins de 15 % de la valeur qu'il aurait atteinte en régime permanent ?

Exprimer cette condition par une inégalité portant sur  $V$  et

$$\delta f = \frac{\delta \omega}{2\pi}$$

On note  $V_{max}$  la vitesse maximale ainsi définie.

*Application numérique :*

Quelle est la durée minimale  $D_{min}$  qui entraînera une erreur inférieure à 15% sur la hauteur de différentes raies suffisamment éloignées les unes des autres.

a) Pour  $\Delta f = 2 \text{ MHz}$ ;  $\delta f = 20 \text{ kHz}$  ?

b) Pour  $\Delta f = 500 \text{ Hz}$ ;  $\delta f = 10 \text{ Hz}$  ?

II.3.1. Peut-on prévoir, qualitativement, la réponse de l'analyseur à deux raies d'égale amplitude, séparées de  $\frac{\delta f}{2}$  et balayées à la vitesse  $V_{max}$  définie à la question précédente ?

II.3.2. Soient deux raies d'égale amplitude distantes de  $2 \delta f$ . Donner l'allure de la tension détectée et envoyée sur l'écran, en fonction du temps  $t$ , et en déduire l'allure de la figure observée sur l'écran de l'analyseur pour :

$$V = \frac{V_{max}}{2} \quad V = V_{max} \quad V = 2V_{max}$$

(toujours avec la définition de  $V_{max}$  donnée à la question II.2.2.).

II.3.3. La résolution  $R$  d'un analyseur de spectre peut être définie comme sa capacité à séparer deux raies d'égale amplitude distantes de  $R$  hertz. De quoi dépend-elle ?

Sur certains appareils, le réglage de sélectivité est réalisé automatiquement en fonction de la tranche de fréquences explorées (soit  $2 \Delta f$ ) et de la durée  $D$  du balayage de l'écran. Un constructeur indique que la résolution optimale qui est réalisée automatiquement sur les appareils qu'il commercialise est donnée par l'expression :

$$R_{opt} = \sqrt{\frac{2 \Delta f}{D}}$$

Commenter cette indication.

II.4.1. On suppose que le spectre en amplitude de la tension  $e(t)$  est sensiblement constant sur une plage de fréquence de largeur très supérieure à  $\delta f$ .

Montrer, en utilisant un théorème connu exprimant de deux manières différentes la puissance d'un signal  $u(t)$ , que la tension détectée à la sortie de l'analyseur de spectre est une fonction croissante de  $\delta f$ .

Expliciter cette fonction. Commenter brièvement.

II.4.2. Pour certains signaux aléatoires stationnaires, ergodiques, la durée de la pseudo-période de stationnarité,  $T$ , peut être assez grande.

Quelle est alors la relation qui doit être vérifiée par les grandeurs  $\delta f$ ,  $V$  (vitesse de balayage) et  $T$  ?

II.5. Exemple de réalisation d'un filtre à bande étroite et à accord réglable. On considère le circuit ci-après, constitué de deux circuits résonnants (fig. 7).

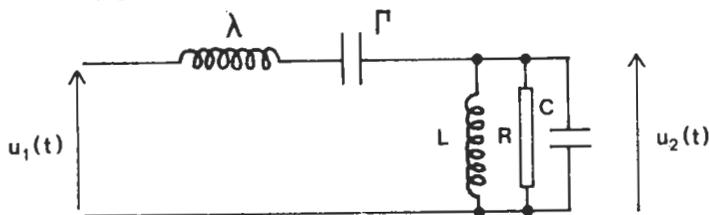


Fig. 7

Les deux circuits ont la même pulsation propre  $\omega_0$ , telle que

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = 2,7 \text{ MHz.}$$

Les valeurs numériques des inductances des deux circuits sont les suivantes :

$$L = 45 \mu\text{H} \quad \lambda = 0,674 \text{ H.}$$

La résistance  $R$  peut varier entre une valeur maximale  $R_M = 107 \text{ k}\Omega$  correspondant aux pertes de la bobine, et une valeur minimale  $R_m = 42 \Omega$ .

On pose :

$$a = 2 \sqrt{\frac{\lambda}{\Gamma}} \quad b = 2 \sqrt{\frac{C}{L}} \quad x = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0}.$$

II.5.1. Montrer que pour des fréquences  $f$  voisines de  $f_0$  (on prendra par exemple  $|f - f_0| < 50 \text{ kHz}$ ) les impédances  $\underline{Z}_1$  du circuit oscillant et  $\underline{Z}_2$  du circuit oscillant parallèle, ainsi que l'amplification

complexe  $\underline{A}_1 = \frac{U_2}{U_1}$  s'expriment en fonction des grandeurs  $a$ ,  $b$ ,  $R$ ,  $x$ .

Donner ces expressions.

II.5.2. Le filtre d'un amplificateur à bande étroite et à accord réglable est constitué de deux cellules telles que celle qui est représentée sur la fig. 7. Totalemment identiques, placées en série, ces deux cellules sont séparées par un étage suiveur supposé parfait.

En régime sinusoïdal, quelle est l'expression du module  $A(x)$  de la fonction de transfert du filtre ?

Montrer que la fonction  $A(x)$  n'est monotone pour  $x > 0$  que si  $R$  est inférieure à une valeur  $R_1$  que l'on calculera.

II.5.3. On note  $\delta f_R$  la bande passante à 6 dB du filtre correspondant à une valeur  $R$  de la résistance du circuit oscillant parallèle.

Esquisser l'allure de  $A(f)$  pour  $R = 80 \text{ k}\Omega$ , pour  $R = R_1$ , pour  $R = 10 \text{ k}\Omega$  et pour  $R = 1 \text{ k}\Omega$ .

Estimer, dans chacun de ces cas,  $\delta f_R$ .

En déduire l'allure de la variation de  $\delta f_R$  en fonction de  $R$  pour  $R$  variant de  $R_m$  à  $R_M$ .

Quel est le défaut du filtre pour  $R_1 < R < R_M$  ?

Comment se manifeste ce défaut sur l'écran de l'analyseur de spectre quand on fait varier  $R$  de  $R_m$  à  $R_M$  ?

II.6. Le circuit oscillant série possède, en plus des éléments  $\lambda$  et  $\Gamma$  représentés sur la fig. 7 une résistance série  $r = 18 \Omega$ .

II.6.1. Montrer que la présence de cette résistance  $r$  introduit un nouveau défaut pour le filtre à bande étroite lorsque l'on désire réduire la largeur  $\delta f_R$  de celui-ci à une valeur inférieure à 100 Hz par exemple. Comment se manifeste ce défaut quand on fait varier  $R$  de  $R_m$  à  $R_M$  ?

II.6.2. Quelle serait l'allure de  $A(f)$  pour  $R = 70 \Omega$  et  $r = 18 \Omega$ , en l'absence de circuit correcteur ?

On place en série avec  $R'$ , sur chacune des cellules du filtre, une résistance  $\rho$  fixe et de faible valeur (10  $\Omega$  par exemple) selon la fig. 8.

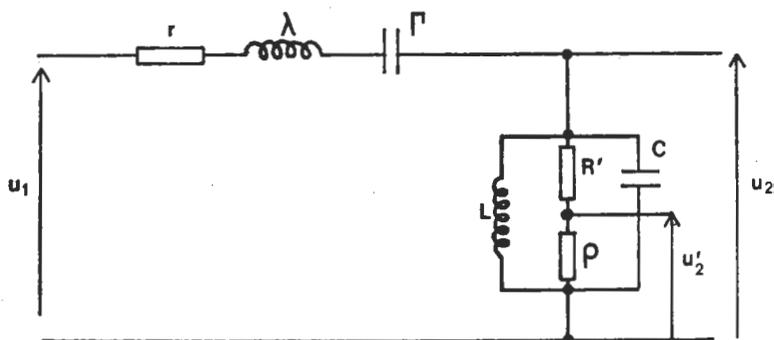


Fig. 8

Montrer que la prise en compte de la tension  $u'_2(t)$  et sa combinaison avec  $u_2(t)$ , selon une formule que l'on précisera, permet d'élaborer une nouvelle tension  $u''(t)$  exempte du défaut dû à la présence de  $r$ .

Calculer le facteur de qualité du circuit oscillant série représenté par les éléments série  $r$ ,  $\lambda$  et  $\Gamma$  (avec les valeurs numériques des questions II.5 et II.6).

Quelle est la nature physique du dipôle possédant ce facteur de qualité ?

II.7. Le dipôle réel représenté par les éléments série  $r$ ,  $\lambda$  et  $\Gamma$  possède en outre une capacité parallèle  $\gamma$  (fig. 9) telle que  $\gamma = 2,3$  pF.

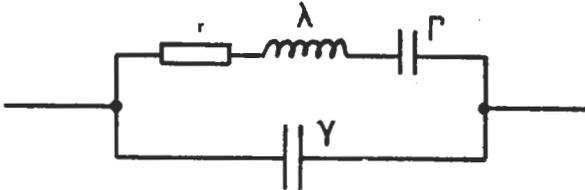


Fig. 9

Montrer que la présence de cet élément modifierait totalement le comportement du dipôle série utilisé dans la réalisation de l'amplificateur à bande étroite et à accord réglable.

II.8. On considère le montage représenté sur la fig. 10.

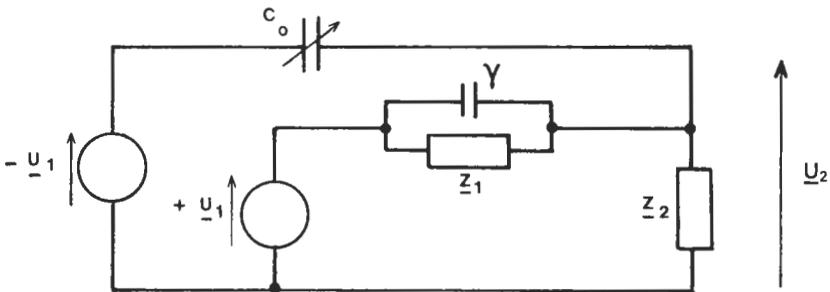


Fig. 10

Les générateurs de commande, de f.é.m.  $\underline{U}_1$  et  $-\underline{U}_1$  sont assimilés à des générateurs de tension parfaits.

$\underline{Z}_1$  est l'impédance équivalente aux éléments  $r$ ,  $\lambda$  et  $\Gamma$  placés en série.

$\gamma$  est la capacité représentée sur la fig. 9.

$\underline{Z}_2$  est l'impédance du circuit oscillant parallèle représenté sur la fig. 7.

$C_o$  est la capacité d'un condensateur ajustable.

II.8.1. Montrer qu'on peut régler  $C_o$  de manière à ce que le rapport  $\frac{\underline{U}_2}{\underline{U}_1}$  soit le même pour le montage de la fig. 10 que pour

celui des fig. 7 et 8 à condition de modifier un des éléments réactifs de  $Z_2$ . Lequel ?

Quelle est la valeur numérique de cette modification ?

II.8.2. De quelle(s) manière(s) peut-on réaliser, à partir d'une source de tension simple, deux sources de f.é.m.  $u$  et  $-u$  ?

### III. DÉFAUTS DUS A L'OSCILLATEUR I

Dans cette partie où sont étudiés un certain nombre de défauts dus à l'oscillateur I, on supposera le reste de l'appareil parfait.

La tension délivrée par l'oscillateur I peut s'écrire :

$$v = V \cdot [1 + \varepsilon(t)] \cdot \sin [\omega_0 t + \varphi(t)].$$

A partir de cette expression, on peut distinguer :

- des variations lentes de l'amplitude et de la fréquence ; on les traduit par des variations lentes de  $V$  et de  $\omega_0$  appelées dérives ;
- des variations rapides de l'amplitude et de la fréquence ; on les traduit par les termes  $\varepsilon(t)$  et  $\varphi(t)$ , qui représentent respectivement les bruits d'amplitude et de phase.

La limite entre « lent » et « rapide » sera prise ici égale à 1 Hz.

III.1. On applique à l'entrée de l'analyseur de spectre une tension sinusoïdale parfaite.

III.1.1. Comment se traduit la dérive en amplitude ? Comment se traduit la dérive en fréquence ?

III.1.2. Comment se traduisent respectivement le bruit en amplitude et le bruit en fréquence ?

III.2. On applique à l'entrée de l'analyseur de spectre — toujours supposé parfait sauf l'oscillateur I — une tension dont on observe sur l'écran la composante fondamentale, qui est à 35 MHz.

On constate que la figure a l'allure d'une courbe de Gauss de largeur à mi-hauteur 100 Hz, qui se déplace lentement d'un balayage à l'autre, en restant à hauteur constante.

Comment peut-on interpréter cette figure ?

III.3. On utilise comme oscillateur I le dispositif représenté à la fig. 11. Celui-ci comporte une boucle à verrouillage de phase, un oscillateur pilote à quartz et un diviseur de fréquence par  $N$  (le nombre  $N$  est entier).

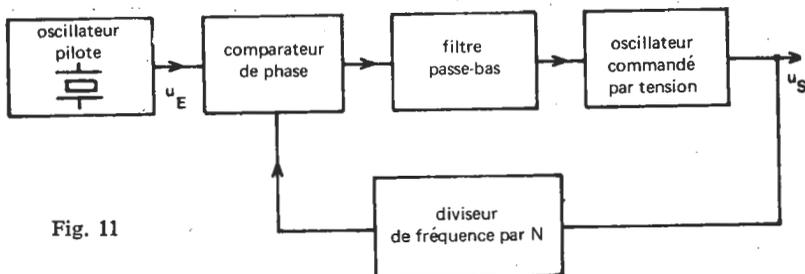


Fig. 11

La boucle fonctionne en régime linéaire.

On a :

$$u_E = U_E \cdot \sin [\omega_1 t + \varphi_E(t)]$$

$$u_S = U_S \cdot \cos [\omega_2 t + \varphi_S(t)].$$

Dans ces expressions,  $\omega_1$  et  $\omega_2$  sont les pulsations moyennes de  $u_E$  et de  $u_S$ . Les « dérives » sont donc relatives aux variations lentes de  $\omega_1$  et de  $\omega_2$ , alors que les « bruits de phase » sont associés aux variations (rapides) de  $\varphi_E(t)$  et de  $\varphi_S(t)$ .

Quand on considère comme seuls défauts les bruits de phase de l'oscillateur à quartz et de l'oscillateur commandé par tension, on est conduit au schéma suivant (fig. 12) :

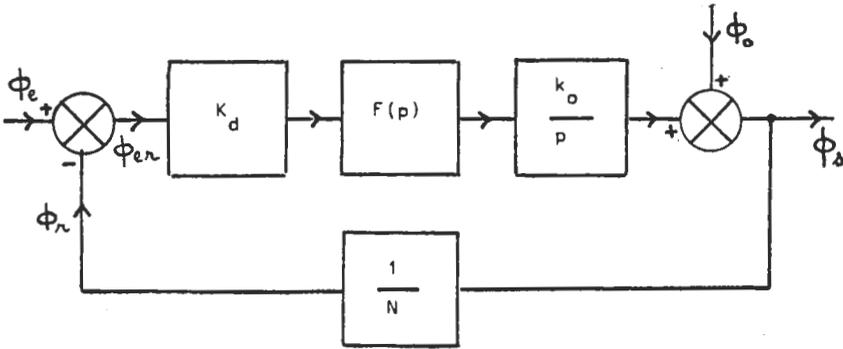


Fig. 12

III.3.1. La boucle étant verrouillée, quelle est la relation entre  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , en régime permanent ?

Application numérique :

$f_1 = 1$  MHz ;  $N$  (entier) variable entre 33 et 55.

Comment varie la fréquence de sortie de l'oscillateur I ?

III.3.2. Les dérives de fréquence de l'oscillateur pilote à quartz sont considérées comme 1 000 fois plus faibles que celles de l'oscillateur commandé par tension lorsque celui-ci est seul.

Montrer qu'un oscillateur tel que celui qui est schématisé sur la fig. 11 est, en ce qui concerne les dérives en fréquence, meilleur qu'un simple oscillateur commandé par tension tant que la valeur discrète  $N$  satisfait à une relation que l'on précisera.

III.4. On considère la modélisation de la fig. 12.

III.4.1. Commenter brièvement ce schéma.

Que représentent les transformées de Laplace  $\Phi_e$ ,  $\Phi_o$  et  $\Phi_s$  ?

III.4.2. Montrer que l'on peut écrire :

$$\Phi_s(p) = H_e \cdot \Phi_e + H_o \cdot \Phi_o.$$

Déterminer  $H_e$  et  $H_o$ .

III.5. Exprimer la densité spectrale de puissance  $S_{\varphi_s}$  de  $\varphi_s$  en fonction de celles de  $\varphi_o$  et de  $\varphi_e$  que l'on notera respectivement  $S_{\varphi_o}$  et  $S_{\varphi_e}$ .

Montrer que si  $S_{\varphi}(f)$  est la densité spectrale de puissance d'une grandeur  $\varphi(t)$  représentant la phase d'une fonction sinusoïdale du temps, la densité spectrale de puissance  $S_F(f)$  de la fréquence  $F$  de cette même fonction sinusoïdale est reliée à  $S_{\varphi}(f)$  par la relation :

$$S_F(f) = f^2 \cdot S_{\varphi}(f).$$

III.6. Le filtre passe-bas de la boucle à verrouillage de phase a pour fonction de transfert :

$$F(p) = K_f \cdot \frac{1 + \tau_1 p}{1 + \tau_2 p}.$$

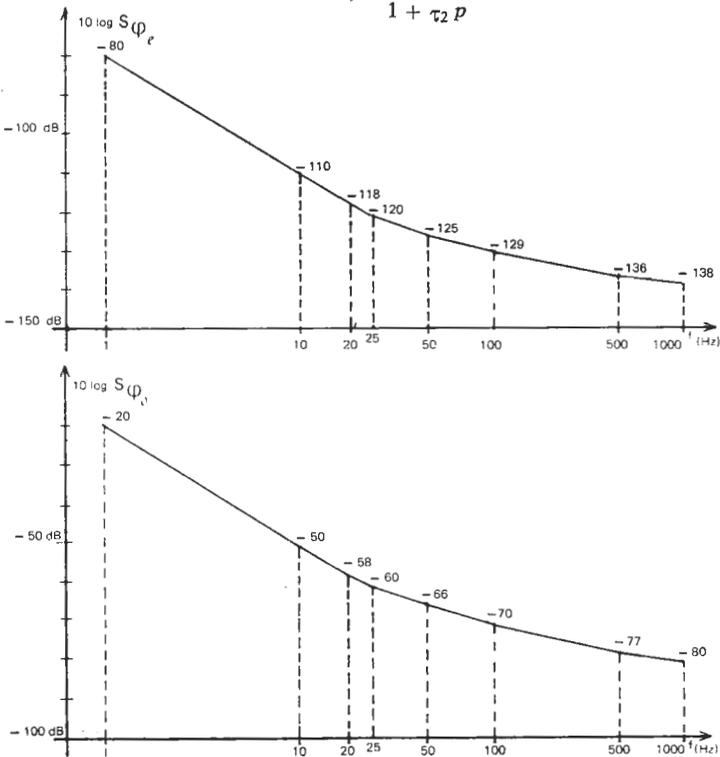


Fig. 13

On donne les valeurs numériques suivantes :

$$k_o \cdot K_d \cdot K_f = K = 2,52 \cdot 10^5 \quad N = 40 \quad \tau_1 = 1,6 \text{ ms} \quad \tau_2 = 16 \text{ ms.}$$

Représenter graphiquement les grandeurs  $20 \log_{10} |H_e|$  et  $20 \log_{10} |H_o|$  en fonction de la fréquence  $f$  pour des fréquences comprises entre 1 Hz et 1 kHz.

Quels sont les types de filtrage que la boucle réalise respectivement sur  $\varphi_o$  et  $\varphi_e$  ?

III.7. Les densités unilatérales de puissance de  $\varphi_e$  et de  $\varphi_o$  peuvent s'exprimer, entre 1 Hz et 1 kHz, par les relations :

$$S_{\varphi_e}(f) = \frac{10^{-8}}{f^3} + \frac{10^{-11}}{f} + 5,6 \cdot 10^{-15}$$

$$S_{\varphi_o}(f) = \frac{10^{-2}}{f^3} + \frac{10^{-5}}{f}$$

Les représentations graphiques de ces densités sont celles de la fig. 13.

L'amplificateur à bande étroite et à accord réglable représenté sur le schéma de la fig. 1 opère, sur les signaux qu'il reçoit, un filtrage tel que seule une bande de largeur assez faible doit être prise en considération pour le calcul de l'écart type « utile » de la fréquence de sortie de l'oscillateur I.

III.7.1. Calculer l'écart type de fréquence  $\sigma'_{10}$  que l'on aurait en utilisant l'oscillateur commandé par tension en régime libre dans le cas où l'intervalle utile de  $S_{\varphi_o}$  est de 1 à 10 Hz.

Calculer de même les écarts types  $\sigma'_{100}$  et  $\sigma'_{1000}$  correspondant aux intervalles (1, 100) Hz et (1, 1000) Hz.

III.7.2. Montrer que la connaissance de :

$$B_o(f) = |H_o|^2 \cdot f^2 \cdot S_{\varphi_o}(f) \quad \text{et de} \quad B_e(f) = |H_e|^2 \cdot f^2 \cdot S_{\varphi_e}(f)$$

permet de calculer la valeur  $\sigma$  de l'écart type de fréquence de l'oscillateur I schématisé sur la fig. 12, pour un intervalle utile de fréquence donné.

III.7.3. Représenter graphiquement les quantités  $10 \log_{10} [B_o(f)]$  et  $10 \log_{10} [B_e(f)]$  et en déduire des expressions approchées de  $B_o(f)$  et  $B_e(f)$  dans les intervalles de 1 à 10 Hz, de 10 à 100 Hz et de 100 à 1 000 Hz.

III.7.4. Calculer la valeur approchée de l'écart type  $\sigma_{10}$  pour l'intervalle (1, 10) Hz, puis, de même,  $\sigma_{100}$  correspondant à (1, 100) Hz et  $\sigma_{1000}$  correspondant à (1, 1000) Hz.

Comparer ces résultats avec ceux de la question III.7.1.

Commenter. Comment varient  $\sigma_{10}$ ,  $\sigma_{100}$  et  $\sigma_{1000}$  quand  $N$  augmente ?

## SOLUTION

---

### ANALYSEUR DE SPECTRE

#### I. ETUDE GÉNÉRALE

I.1.1. Puisqu'on se propose d'explorer une bande de largeur maximale  $2\Delta\omega_{max}$ , il est inutile de conserver, pour l'appliquer au modulateur II, une bande spectrale supérieure à cette largeur. La limitation est bénéfique en ce qui concerne le bruit.

I.1.2. Après le modulateur, les pulsations  $\omega_3$  sont de la forme :

$$\omega_3 = \omega + \omega_1 \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega_3 = \omega_1 - \omega \quad \text{si } \omega_1 > \omega \\ \omega_3 = \omega - \omega_1 \quad \text{si } \omega > \omega_1. \end{array} \right.$$

Supposons qu'une pulsation  $\omega_a$  existe dans le spectre de  $e(t)$ . Elle donne, en particulier, naissance à la pulsation  $\omega_3 = \omega_a + \omega_1$  dans le signal issu du modulateur 1.

Si une deuxième pulsation  $\omega_b > \omega_a$  est présente dans  $e(t)$ , on ne peut avoir  $\omega_b + \omega_1 = \omega_3$ , ni  $\omega_1 - \omega_b = \omega_3$ , pour des raisons évidentes.

Par contre,  $\omega_b - \omega_1$  peut être égale à  $\omega_3 = \omega_a + \omega_1$ .

On a alors :

$$\omega_a = \omega_3 - \omega_1$$

$$\omega_b = \omega_3 + \omega_1$$

et :

$$\omega_b - \omega_a = 2\omega_1.$$

Si  $\omega_1 > \omega_a$ , la pulsation  $\omega_3 = \omega_1 - \omega_a$  existe à la sortie du filtre passe-bande. Il est facile de montrer qu'elle ne peut être confondue qu'avec la pulsation  $\omega_b - \omega_1$  issue de  $\omega_b$  présente dans  $e(t)$ .

Encore faut-il que la condition  $\omega_b + \omega_a = 2\omega_1$  soit satisfaite.

On a alors  $\omega_a = \omega_1 - \omega_3$  et  $\omega_b = \omega_3 + \omega_1$ .

Si, enfin,  $\omega_a > \omega_1$ , aucune raie issue d'une pulsation  $\omega_b > \omega_a$  ne peut être confondue, après le filtre passe-bande avec  $\omega_a - \omega_1$ . Il n'existe donc que deux possibilités de confusion :

si  $\omega_b - \omega_a = 2\omega_1$ ,  $\omega_a + \omega_1$  est confondue avec  $\omega_b - \omega_1$ ,

si  $\omega_b + \omega_a = 2\omega_1$ ,  $\omega_1 - \omega_a$  est confondue avec  $\omega_b - \omega_1$ .

*Application numérique :*

La fréquence  $f_4$  peut être obtenue par les combinaisons  $f_4 = f_3 - f_2$ , ou  $f_2 - f_3$ , ou encore  $f_2 + f_3$ .

La combinaison  $f_4 = f_2 - f_3$  conduit à  $f_3 = 27,3$  MHz, ce qui est incompatible avec l'hypothèse.

La combinaison  $f_4 = f_2 + f_3$  conduit à  $f_3 = -27,3$  MHz, or nous raisonnons sur les fréquences positives.

La combinaison  $f_4 = f_3 - f_2$  conduit à  $f_3 = 32,7$  MHz qui convient.

Dès lors, on a  $f_a = f_1 - f_3 = 7,3$  MHz qui peut donner une raie confondue avec celle provenant de  $f_b = f_1 + f_3 = 72,7$  MHz.

I.1.3. Si l'on rend impossible les deux conditions  $\omega_b - \omega_a = 2\omega_1$  et  $\omega_b + \omega_a = 2\omega_1$ , on élimine le défaut. Il existe donc une infinité de conditions suffisantes pour éviter les confusions possibles de fréquences (fréquences appartenant à la bande utile, ou fréquences hors bande.)

D'ailleurs bien que le texte, pour des raisons pédagogiques, fasse la distinction entre pulsations hors bande et pulsations appartenant à la bande analysée, le problème de la confusion possible, sur l'écran, de deux fréquences différentes traitées par le modulateur I peut être abordé directement, sans faire cette distinction.

Nous allons donc nous écarter quelque peu du texte pour adopter une démarche plus synthétique (mais que les candidats auraient eu plus de peine à découvrir).

Supposons donc, comme le montre la fig. 1, que le spectre utile soit compris entre les pulsations  $\omega'$  et  $\omega''$ , mais que le filtre passe-bas d'entrée possède une pulsation de coupure  $\omega_c > \omega''$ .

C'est uniquement pour plus de clarté, que, sur la fig. 1, la pulsation  $\omega'_1$  (la pulsation la plus basse de l'oscillateur I), est supérieure à  $\omega_c$ .

Il apparaît clairement, sur la fig. 1, que la première pulsation gênante, qui risque de venir se superposer à l'une de celles que l'on désire analyser, est la pulsation  $\omega_c - \omega'_1$ , qui est la plus grande des pulsations de la partie symétrique par rapport à l'origine, de la bande latérale inférieure.

En fait, le recouvrement éventuel n'est gênant que s'il se produit à l'intérieur de la bande passante  $\omega'_3 \omega''_3$  du filtre passe-bande si bien que la condition nécessaire à respecter est :  $\omega_c - \omega'_1 < \omega'_3$ .

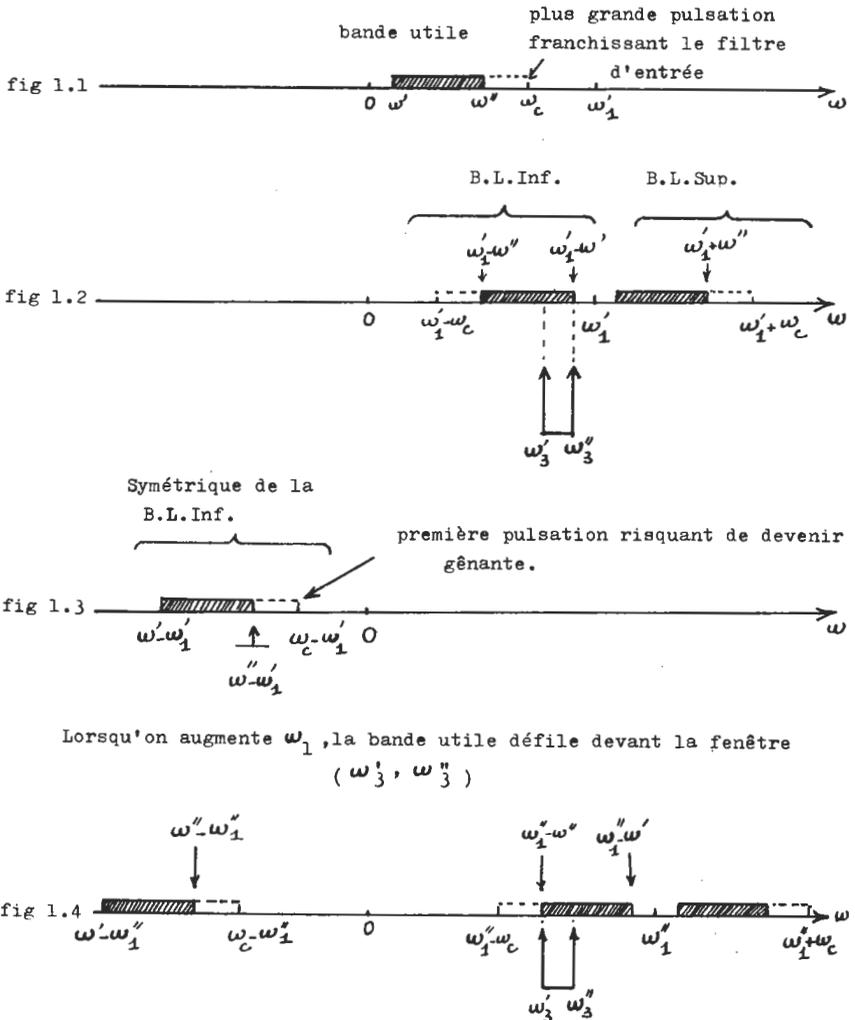


Fig. 1

Dans le cas envisagé à la question I.1.3.,  $f_3 = 32$  MHz.

Par ailleurs, on a retenu la solution qui consiste à placer la fenêtre ( $f_3', f_3''$ ) dans la bande latérale inférieure du spectre issu du modulateur ( $f_3 = f_1 - f$ ), et pour une raison qui fait bien apparaître la fig. 1.2., la fréquence  $f_1$  s'exprime en fonction de  $f_3''$  et de  $f'$  par la relation :

$$f'_1 = f''_3 + f' = 34 - 1 = 33 \text{ MHz.}$$

Cela conduit à une limite supérieure pour  $f_c$ , égale à :

$$f'_3 + f'_1 = 65 \text{ MHz.}$$

Bien entendu, toute fréquence de coupure  $f_c$  comprise entre 23 MHz et 65 MHz convient *a fortiori*.

## I.2. Premier changement de fréquence.

I.2.1. Si l'on choisit de placer la fenêtre  $\omega'_3, \omega''_3$  dans la bande latérale supérieure, un dessin montre très facilement que :

$$\omega'_3 = \omega''_1 + \omega' = \omega''_1 - \Delta\omega_{max}$$

$$\omega''_3 = \omega'_1 + \omega'' = \omega'_1 + \omega''_0 + \Delta\omega_{max}$$

Si on utilise la bande latérale inférieure, comme l'indique la fig. 1 :

$$\omega'_3 = \omega''_1 - \omega''_0 - \Delta\omega_{max}$$

$$\omega''_3 = \omega'_1 + \Delta\omega_{max}$$

Dans les deux cas  $\omega''_1 - \omega'_1 = \omega''_0$ , autrement dit la plage de fréquences occupée par l'oscillateur I doit être égale à la plus grande pulsation centrale d'écran prévue.

I.2.2. La condition générale que nous avons trouvée ( $\omega_c - \omega'_1 < \omega'_3$ ), s'écrit encore  $\omega'_1 > \omega_c - \omega'_3$ . Même si  $\omega_c = \omega''$ , cette condition indique que  $\omega'_1$  ne peut être trop faible.

Exprimons cette condition en fonction de  $\omega''_0$  et/ou de  $\Delta\omega_{max}$ , lorsque  $\omega_c = \omega''$ .

Dans le cas où on utilise la bande latérale supérieure :

$$\omega'_1 > \omega'' - \omega'_3 \iff \omega'_1 > \Delta\omega_{max}$$

Dans le cas où on utilise la bande latérale inférieure, la condition, évidemment, est un peu plus dure :

$$\omega'_1 > \omega'' - \omega'_3 \iff \omega'_1 > \frac{\omega''_0}{2} + \Delta\omega_{max}$$

Application numérique :

$$f''_3 = f'_3 + 2\Delta f_{max}$$

a) Choix de la bande latérale supérieure :

$$f'_1 = f''_3 - f'' = 11 \text{ MHz} > \Delta f_{max}$$

Donc cette solution convient. On trouve :  $f''_1 = 33 \text{ MHz}$ .

Choix de la bande latérale inférieure :

$$f'_1 = f''_3 + f' = 33 \text{ MHz} > 11 + 1 = 12 \text{ MHz.}$$

Donc cette solution convient aussi. On trouve :  $f''_1 = 55$  MHz.

b) Choix de la bande latérale supérieure :

$$f'_1 = 11 - 23 = -12 \text{ MHz.}$$

Cette solution ne peut convenir.

Choix de la bande latérale inférieure :

$$f'_1 = 10 \text{ MHz} < 12 \text{ MHz.}$$

Celle-ci ne convient pas non plus.

### I.3. Deuxième changement de fréquence.

I.3.1. On peut penser à utiliser :

a) la bande latérale supérieure :  $f_4 = f_3 + f_2$ ;

b) la bande latérale inférieure :  $f_4 = f_2 - f_3$ ; cela suppose  $f'_2 > f''_3$ ;

c) la bande symétrique de cette dernière :  $f_4 = f_3 - f_2$ ; cela suppose  $f'_3 > f''_2$ .

Dans le premier cas, (a), les égalités  $\omega_4 = \omega''_2 + \omega'_3 = \omega'_2 + \omega''_3$  conduisent à :

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega'_2 = \omega_4 - \omega''_3 \\ \omega''_2 = \omega_4 - \omega'_3. \end{array} \right.$$

De même dans le cas (b) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega'_2 = \omega_4 + \omega'_3 \\ \omega''_2 = \omega_4 + \omega''_3. \end{array} \right.$$

Et dans le cas (c) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega'_2 = \omega'_3 - \omega_4 \\ \omega''_2 = \omega''_3 - \omega_4. \end{array} \right.$$

I.3.2. Si, d'une manière générale, on choisit  $\omega_4 = \omega_3 + \omega_2$ , les pulsations gênantes ne peuvent être que de la forme  $\omega_3 - \omega_2$  ou  $\omega_2 - \omega_3$ .

La plus grande pulsation de la forme  $\omega_3 - \omega_2$  est  $\omega''_3 - \omega'_2$ , or elle est toujours inférieure à  $\omega_4 = \omega''_3 + \omega'_2$  (si  $\omega'_2$  existe).

La plus grande pulsation de la forme  $\omega_2 - \omega_3$  est  $\omega''_2 - \omega'_3$ . Elle est aussi, si  $\omega''_2$  existe, toujours inférieure à  $\omega_4 = \omega''_2 + \omega'_3$ .

Pour que  $\omega'_2$  et  $\omega''_2$  existent, il faut et il suffit que  $\omega_4 > \omega''_3$ .

On montrerait de même, si l'on choisit la bande latérale inférieure, qu'il n'y aura pas recouvrement de fréquences si  $\omega_4 > \Delta\omega_{max}$ .

Enfin, si l'on choisit la troisième solution, il suffit encore que la pulsation  $\omega_4$  soit supérieure à  $\Delta\omega_{max}$  pour éviter le défaut.

*Application numérique :*

a)  $f_4 > f''_3$  : on peut choisir la bande latérale supérieure. Dans ce cas,  $f'_2 = 6$  MHz ;  $f''_2 = 8$  MHz.

$f_4 > \Delta f_{max}$  : on peut choisir la bande latérale inférieure, on a alors,  $f'_2 = 72$  MHz ;  $f''_2 = 74$  MHz.

La troisième solution n'est pas envisageable puisque  $f_4 > f'_3$ .

b) La première solution n'est pas envisageable puisque  $f_4 < f'_3$ . On peut choisir la bande latérale inférieure puisque  $f_4 > \Delta f_{max}$ . On a alors  $f'_2 = 34,7$  MHz et  $f''_2 = 36,7$  MHz.

On peut également choisir la bande symétrique puisque  $f_4 < f'_3$ . Dans ce cas,  $f'_2 = 29,3$  MHz ;  $f''_2 = 31,3$  MHz.

Le plan de fréquences de l'appareil qui a servi de base aux auteurs du problème était le suivant :

$$f'_0 = 0 ; \quad f''_0 = 22 \text{ MHz.}$$

Plage de l'oscillateur I : 33 → 55 MHz ; choix de la bande latérale inférieure pour le premier changement de fréquences ;  $f'_3 = 32$  MHz ;  $f''_3 = 34$  MHz.

Plage de l'oscillateur II : 29,3 → 31,3 MHz ; choix de la forme  $f_4 = f_3 - f_2$ .

On avait donc :  $f_4 = 2,7$  MHz.

## II. AMPLIFICATEUR A BANDE ÉTROITE ET ACCORD RÉGLABLE

$$\text{II.1.1. } Q = R \sqrt{\frac{C}{L}} = \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \text{ si } \Delta\omega \text{ est la largeur de}$$

la bande passante à 3 db.

$$\text{II.1.2. } W = \frac{1}{2} CV^2. \text{ Si } \delta W \text{ représente l'énergie perdue}$$

par période,  $\delta W$  est liée à  $Q$  par l'expression  $\delta W = 2\pi \frac{W}{Q}$ . Si

$dW$  représente la variation de l'énergie correspondant à la

durée  $dt$ , on a  $\frac{dW}{dt} = -\frac{\delta W}{T} = -\frac{\omega_0 W}{Q}$ . Soit  $\frac{dW}{W} = -\frac{\omega_0}{Q} dt$ .

$$W = W_{initial} \times e^{-\frac{t}{(Q/\omega_0)}} ; \quad U(t) = U(0) \times e^{-\frac{t}{(Q/\omega_0)}}$$

$$13,5 \% \Leftrightarrow 0,135 = e^{-2}; \quad \text{donc} \quad \tau = \frac{4 Q}{\omega_0}$$

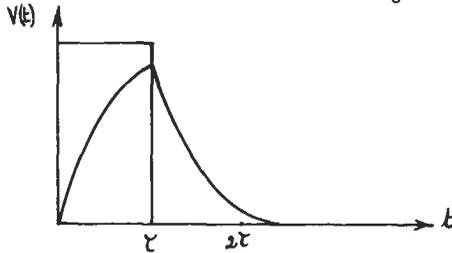


Fig. 2

La fig. 2 montre la réponse d'un circuit oscillant à une excitation sinusoïdale accordée mais temporaire.

II.2.1. Par le jeu de deux changements de fréquences (par exemple  $f_3 = f_1 - f$ , et  $f_4 = f_3 - f_2$ , ce qui conduit à  $f_4 = f_3 - f_2 - f$ ), toute raie dont la fréquence est comprise entre  $f'$  et  $f''$  peut être translatée dans la bande  $f_4 \pm \delta f/2$ .

Chaque raie est analysée pendant  $\delta t = \frac{\delta f}{V}$ .

II.2.2. Il faut que  $\delta t$  soit supérieur à  $\tau$ , soit  $\frac{\delta f}{V} > \frac{4 Q}{\omega_4}$ .

Remplaçant  $Q$  par sa valeur  $\frac{\omega_4}{2 \pi \delta f}$ , on trouve, sans difficulté :

$$V < \frac{\pi}{2} (\delta f)^2.$$

*Application numérique :*

a) Pour analyser un spectre de largeur 4 MHz avec un filtre à bande étroite de largeur 20 kHz, il suffit de 6,4 m s.

b) Si l'on porte la résolution à 10 Hz, il faut, pour analyser une bande de 1 kHz, une durée au moins égale à 6,2 s.

II.3.1. Cette étude nécessite la connaissance de la courbe de phase  $\varphi(\omega)$ , correspondant au module  $A(\omega)$  de la fonction de transfert  $\underline{A}(j\omega)$ . Théoriquement, connaissant  $A(\omega)$ , on peut en déduire  $\varphi(\omega)$  par la relation dite de Bayard-Bode :

$$\varphi(\omega) = \frac{2 \omega}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{l_n A(u) - l_n A(\omega)}{u^2 - \omega^2} du,$$

ou par une relation équivalente.

Mais la courbe  $A(\omega)$  proposée par le texte est idéalisée. Aucun système physique ne peut être strictement décrit par elle. Nous ne connaissons donc pas  $\varphi(\omega)$ .

On peut seulement dire que les deux raies ne sont pas séparables. Dans la pratique, on constate que le filtre est le siège de battements lorsque, ayant répondu à la première raie il aborde la deuxième.

II.3.2. Les schémas ci-après constituent une réponse à la question posée.

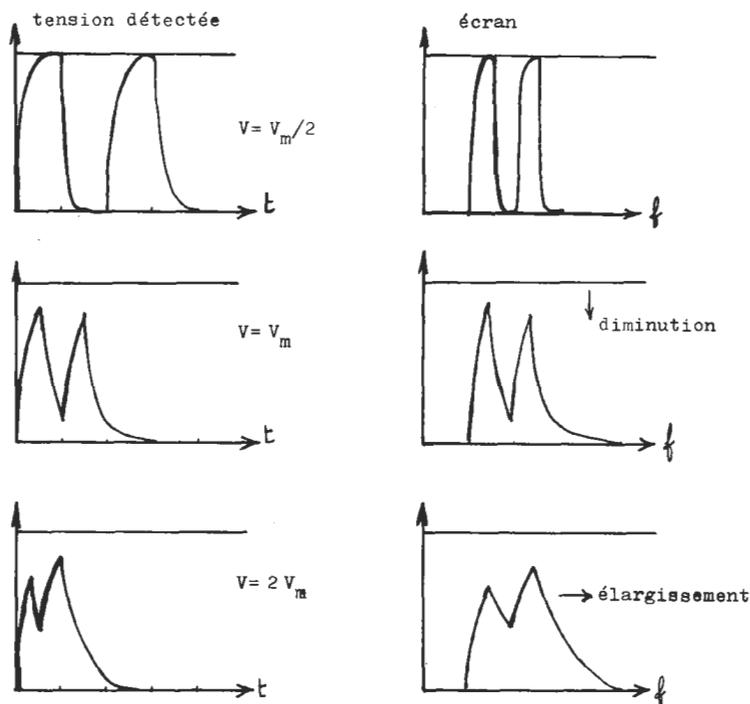


Fig. 3

II.3.3. La résolution dépend surtout de la largeur  $\delta f$  de la bande passante de l'amplificateur à bande étroite, mais elle diminue lorsque la vitesse de balayage augmente. La largeur optimale  $\delta f$  doit satisfaire à la condition générale établie lors de la question II.2.2. :

$$\delta f_{opt} > \sqrt{\frac{2}{\pi}} V = 0,8 \sqrt{\frac{2\Delta f}{D}}$$

De plus, la résolution R est un peu supérieure à  $\delta f$ .

Le résultat donné par le constructeur (TEKTRONIX), est tout à fait cohérent avec notre étude. (En fait, TEKTRONIX donne

$$\delta f_{opt} = 0,66 \sqrt{\frac{2 \Delta f}{D}}, \text{ mais il s'agit de la bande passante à 3 db.}$$

II.4.1. Le théorème est le suivant : si  $u(t)$  est une fonction stationnaire du temps, et si  $G_u(f)$  est la densité spectrale de puissance de  $u(t)$ , on a l'égalité :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T u^2(t) \cdot dt = \int_{-\infty}^{+\infty} G_u(f) df.$$

Supposons que dans la plage de fréquences considérées, l'amplitude du spectre de  $e(t)$ , que l'on peut utilement supposer pseudo-aléatoire, soit égale à B. [On suppose que la durée d'analyse de chaque « raie » est supérieure à la période de  $e(t)$ ].

A la sortie de l'amplificateur à bande étroite, de gain A, le signal de sortie possède un spectre d'amplitude A.B et de largeur  $\delta f$ . Sa puissance vaut donc  $A^2 B^2 \delta f$ . Par ailleurs, tout processus à bande étroite, centré sur la pulsation  $\omega_0$ , peut être décrit par l'expression  $u(t) = U(t) \cos [\omega_0 t + \varphi(t)]$ . Si U est la valeur

efficace de  $U(t)$ , la puissance moyenne de  $u(t)$  vaut donc  $\frac{U^2}{2}$ .

On a donc  $U = AB \sqrt{2} \sqrt{\delta f}$ .

La réponse du filtre à bande étroite est donc d'autant plus faible, dans le cas d'un spectre « continu », que la largeur  $\delta f$  est plus faible. Mais en augmentant  $\delta f$ , on perd en résolution.

II.4.2. Il faut que chaque portion du spectre soit analysée pendant une durée au moins égale à T, or la durée d'analyse

d'un point du spectre est  $\delta t = \frac{\delta f}{V}$ ; il faut donc que  $\frac{\delta f}{V}$  soit supérieur à T.

II.5.1. Les valeurs numériques proposées assurent que la condition :  $|x| < 2 \cdot 10^{-2}$ , est vérifiée. En posant  $x = \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}$ ,

on trouve alors, successivement : C = 77,2 pF;  $\Gamma = 5,15 \cdot 10^{-15}$  F.

$$\underline{Z}_1 = j a x; \quad \underline{Z}_2 = \frac{1}{\frac{1}{R} + j b x}; \quad \underline{A}_1 = \frac{1}{1 - a b x^2 + j \frac{a x}{R}}.$$

$$\text{II.5.2. } A(x) = \frac{1}{(1 - abx^2)^2 + \frac{a^2 x^2}{R^2}}$$

Cette fonction n'est monotone que si  $R^2 < \frac{a}{2b} = R_1$ . On trouve  $R_1 = 66 \text{ k}\Omega$ .

II.5.3. Une machine à calculer programmable permet d'obtenir très rapidement les graphes de  $A(f)$  pour différentes valeurs de  $R$ . Comme  $x$  est toujours supposé très faible,  $f = f_0(1 + x)$ . Compte tenu de la question précédente, le bon sens et un peu de réflexion permettent également de déterminer les allures demandées.

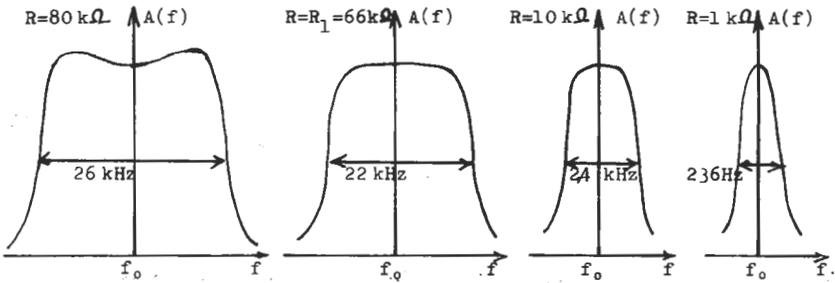


Fig. 4

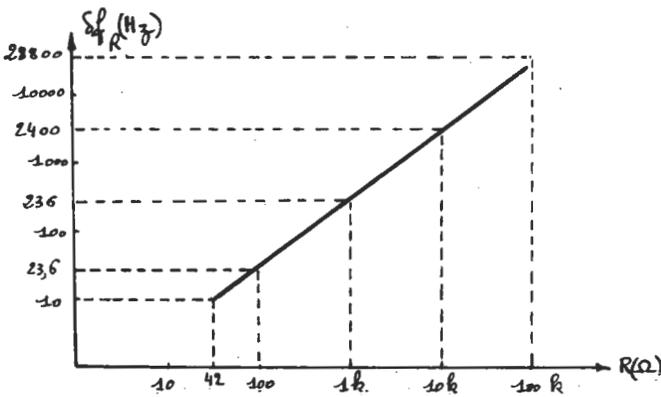


Fig. 5

La bande passante  $\delta f_R$  a une largeur proportionnelle à  $R$  jusqu'à  $R = 10^4 \Omega$ . Pour  $R > R_1$ , le filtre présente deux résonances de part et d'autre de  $f_0$ ; celles-ci, toutefois ne sont pas très marquées, mais l'amplitude de certaines raies peut s'en trouver surestimée.

$$\text{II.6.1. On a } A = \frac{1}{\left(1 + \frac{r}{R} - a b x^2\right)^2 + \frac{a^2}{R^2} x^2}, \text{ soit, à la}$$

résonance :  $A = \frac{1}{\left(1 + \frac{r}{R}\right)^2} < 1$ . Le défaut est important

lorsque  $R = R_m$ , c'est-à-dire lorsque le filtre à bande étroite est le plus sélectif. Dans ce cas  $A = 0,49$  ( $-6,2$  db). Il diminue lorsque la sélectivité diminue. Ainsi pour une bande passante à 6 db de 236 Hz, ( $R = 1 \text{ k}\Omega$ ), on a  $A = 0,965$  ( $-0,3$  db).

II.6.2. La présence de  $r$  élargit également un peu la bande passante à 6 db qui passe de 16,5 Hz à 20 Hz, comme le montre la fig. 6.

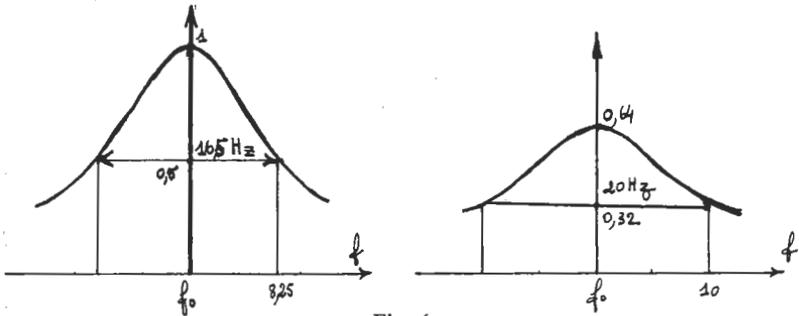


Fig. 6

La fig. 8 du texte montre que  $u'_2$  est en phase avec  $u_2$ .

La tension  $u''(t) = u_2(t) + \frac{r}{Q} u'_2(t)$  sera donc identique

(au point de vue de la phase) à  $u_2(t)$ , mais elle sera, à la résonance, toujours égale à  $u_1(t)$ , quelle que soit la valeur de  $R = R' + Q$ . (Par contre, le petit défaut supplémentaire qui élargit un peu la bande passante pour les faibles valeurs de  $R$ , ne sera

pas corrigé).  $Q = \frac{\lambda \omega_0}{r} = 635\,000$ ; il s'agit d'un quartz.

II.7. L'impédance  $Z_s$ , au lieu de varier linéairement avec  $x$  ( $Z_s = ax$ ), devient pratiquement infinie (52,8 M $\Omega$ ) à la fréquence de résonance parallèle du quartz ( $f_o + 4408$  Hz). Toute l'étude précédente serait remise en cause.

$$\text{II.8.1. } \underline{U}_2 \left[ \frac{1}{\underline{Z}_1} + \frac{1}{\underline{Z}_2} + j\gamma\omega + jC_o\omega \right] \dots$$

$$\dots = \underline{U}_1 \left[ \frac{1}{\underline{Z}_1} + j\gamma\omega - jC_o\omega \right].$$

Si  $C_o = \gamma$ , le rapport  $\frac{\underline{U}_2}{\underline{U}_1}$  vaut : 
$$\frac{1}{\underline{Z}_1 \left[ \frac{1}{\underline{Z}_1} + \frac{1}{\underline{Z}_2} + j(\gamma + C_o)\omega \right]}$$

Posons  $\frac{1}{\underline{Z}'_2} = \frac{1}{\underline{Z}_2} + j(\gamma + C_o)\omega$ .

On obtient :

$$\frac{\underline{U}_2}{\underline{U}_1} = \frac{\underline{Z}'_2}{\underline{Z}_1 + \underline{Z}'_2}.$$

Il suffit de diminuer la capacité  $C$  du circuit résonant parallèle d'une quantité égale à  $\gamma + C_o = 2\gamma = 4,6$  pF pour que,  $\underline{Z}'_2$  ayant l'expression déterminée à la question II.5., on ait :

$$\frac{\underline{U}_2}{\underline{U}_1} = \frac{\underline{Z}_2}{\underline{Z}_1 + \underline{Z}_2}.$$

II.8.2. Un transformateur à point milieu, ou, mieux, un transistor ayant des résistances égales sur l'émetteur et le collecteur, permettent d'obtenir deux tensions images en opposition de phase.

### III. DÉFAUTS DUS A L'OSCILLATEUR I

III.1.1. La dérive en amplitude se traduit par une variation de la hauteur des pics à chaque passage du spot ; la dérive en fréquence entraîne une variation de la position de ces pics.

III.1.2. Le bruit en amplitude entraîne des taches à la place de contours nets des pics, le bruit en fréquence provoque un élargissement non régulier de ces pics.

III.2. On ne peut pas savoir s'il s'agit d'une propriété du signal analysé, ou d'un défaut de l'appareil.

III.3.1. Lorsque la boucle est verrouillée, en régime permanent, les pulsations moyennes des tensions appliquées au comparateur de phase sont les mêmes. D'où  $\omega_2 = N\omega_1$ .

*Application numérique :*

L'oscillateur I a une fréquence réglable, par valeurs entières, (en mégahertz), entre 33 et 55 MHz.

III.3.2. La relation précédente montre que les dérives propres de l'O.C.T. sont totalement corrigées. Celles de l'oscillateur à quartz sont multipliées par N. Donc, tant que  $N < 1000$ , l'oscillateur I est meilleur qu'un simple oscillateur commandé par tension.

III.4.1. Dans le schéma proposé, on n'a gardé comme variables, que celles qui sont relatives aux bruits. Les transformées  $\Phi_e$ ,  $\Phi_o$  et  $\Phi_1$  sont donc, respectivement, celles du bruit de phase  $\varphi_E(t)$  de l'oscillateur pilote à quartz, du bruit de phase propre à l'oscillateur contrôlé en tension, et du bruit de phase résultant de l'oscillateur I.

$$\text{III.4.2. } H_o = \frac{Np}{Np + k_o K_d F(p)} ; \quad H_e = \frac{N k_o K_d F(p)}{Np + k_o K_d F(p)}$$

III.5.  $\Phi_s = H_e \cdot \Phi_e + H_o \cdot \Phi_o$ ; cette relation est linéaire, nous pouvons donc appliquer une des propriétés fondamentales du filtrage linéaire des processus aléatoires. En supposant  $\varphi_E(t)$  et  $\varphi_o(t)$  non corrélés, on a :

$$S_{\varphi_s} = |H_e|^2 \cdot S_{\varphi_e} + |H_o|^2 \cdot S_{\varphi_o}$$

Pulsation et phase instantanées d'une grandeur quasi-sinusoidale, sont liées par la relation fonctionnelle : pulsation = dérivée par rapport à  $t$  de  $\varphi(t)$ .

Leurs transformées de Laplace satisfont donc à :

$$\Omega(p) = p \Phi(p).$$

Définissant la transformée de Laplace  $F(p)$  de la fréquence instantanée, on a de même :

$$F(p) = \frac{p}{2\pi} \Phi(p).$$

Le même théorème relatif au filtrage linéaire des processus aléatoires entraîne :

$$S_F(f) = \frac{\omega^2}{4\pi^2} \cdot S_\varphi(f) = f^2 \cdot S_\varphi(f).$$

III.6. L'expression de  $H_e(j\omega)$  est celle d'un filtre passe-bas.

$$H_e = N \frac{1 + \tau_1 p}{1 + \left( \tau_1 + \frac{N}{K} \right) p + \frac{N \tau_2}{K} p^2}.$$

Posons  $\Omega_0^2 = \frac{K}{N \tau_2}$ ; on trouve une fréquence de coupure,

$F_0 = 100$  Hz. Calculons le coefficient d'amortissement :

$$m = \frac{N + K \tau_1}{2 \sqrt{N K \tau_2}} = 0,55.$$

On peut donc négliger la surtension à la résonance.

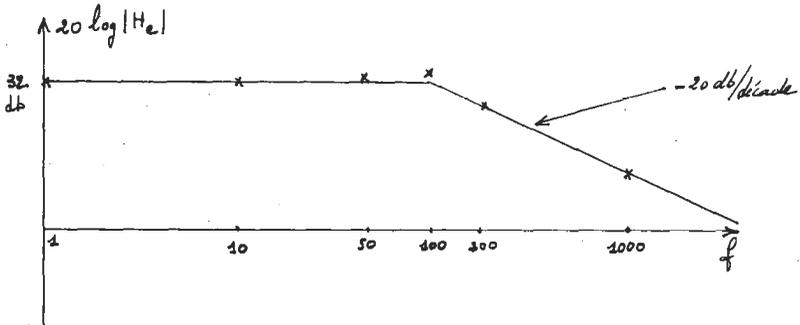


Fig. 7

Celle de  $H_o(j\omega)$  est celle d'un passe-haut :

$$H_o = \frac{N}{k} \frac{p(1 + \tau_2 p)}{1 + \left( \tau_1 + \frac{N}{K} \right) p + \frac{N \tau_2}{K} p^2}.$$

La technique des diagrammes asymptotiques donne d'excellents résultats comme en témoignent les fig. 7 et 8 où les points particuliers qui sont marqués ont été calculés à partir des expressions exactes.

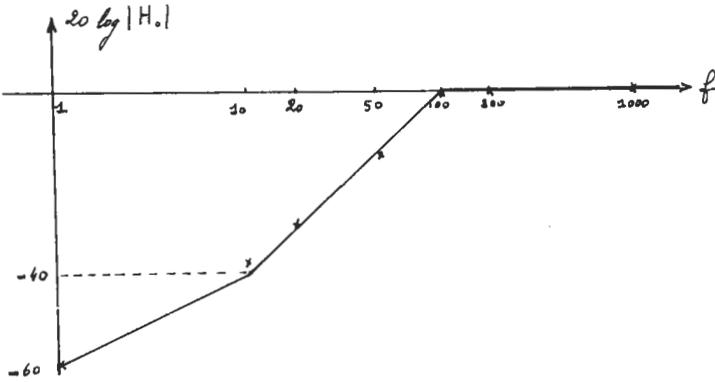


Fig. 8

III.7.1. Compte tenu de la relation  $S_F(f) = f^2 \cdot S_\varphi(f)$ , on a :

$$(\sigma'_{10})^2 = \int_1^{10} \left( \frac{10^{-2}}{f} + 10^{-5} f \right) df, \quad \text{soit } \sigma'_{10} = 0,15 \text{ Hz.}$$

De même, on trouve :  $\sigma'_{100} = 0,31 \text{ Hz}$  et  $\sigma'_{1000} = 2,25 \text{ Hz}$ .

III.7.2. L'écart type de fréquence de l'oscillateur I dans un intervalle donné  $(f_1, f_2)$  de fréquences est donné par l'expression :

$$(\sigma_{f_1, f_2})^2 = \int_{f_1}^{f_2} S_{F_s}(f) df = \int_{f_1}^{f_2} f^2 \cdot S_{\varphi_s}(f) df.$$

Ou encore :

$$(\sigma_{f_1, f_2})^2 = \int_{f_1}^{f_2} [B_o(f) + B_e(f)] \cdot df.$$

III.7.3.

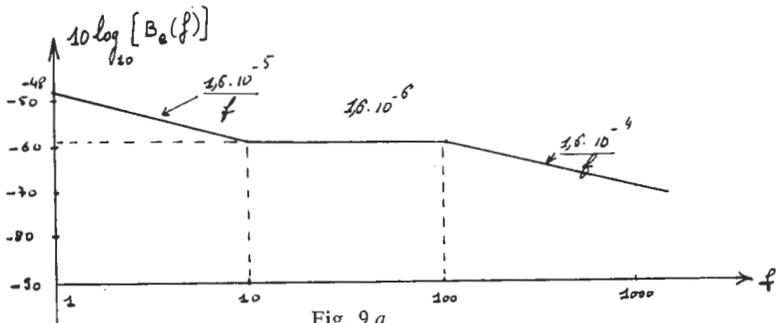


Fig. 9 a

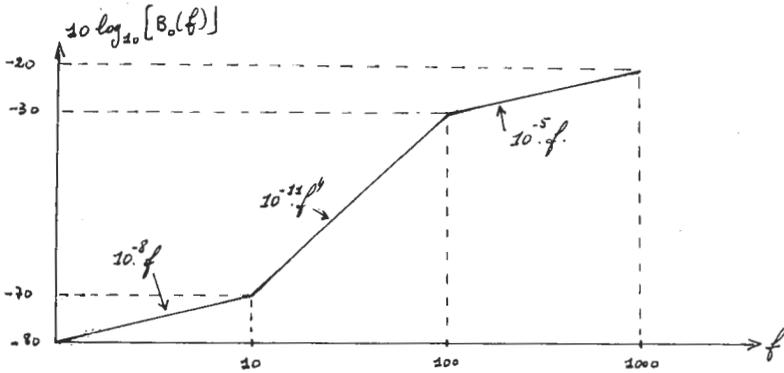


Fig. 9 b

Sur la fig. 9, on s'est limité aux diagrammes asymptotiques des graphes de  $B_e(f)$  et de  $B_o(f)$ . Ces diagrammes sont très proches des courbes exactes.

On a également fait figurer les expressions approchées de  $B_o(f)$  et de  $B_e(f)$  dans les intervalles successifs de fréquence.

III.7.4. Le tableau ci-après résume les contributions respectives de  $B_e(f)$  et de  $B_o(f)$ , exprimées en  $(\text{Hz})^2$ , au bruit total, dans les différentes bandes :

Bande	1 à 10 Hz	10 à 100 Hz	100 à 1000 Hz
Contribution de $B_e$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
Contribution de $B_o$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-2}$	4,95

Il fait apparaître que par suite de la forme de  $H_o(f)$ , passant de fréquence de coupure 100 Hz, le bruit propre de l'oscillateur contrôlé en tension devient de plus en plus gênant pour les fréquences de fluctuations élevées.

On trouve :

$$\sigma_{10} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ Hz} ; \quad \sigma_{100} = 0,14 \text{ Hz} \quad \text{et} \quad \sigma_{1000} = 2,23 \text{ Hz}.$$

Les rapports  $\frac{\sigma'}{\sigma}$ , établissant l'apport de la boucle à verrouillage de phase, valent respectivement :

$$\frac{\sigma'_{10}}{\sigma_{10}} = 24,6 ; \quad \frac{\sigma'_{100}}{\sigma_{100}} = 2,2 \quad \frac{\sigma'_{1000}}{\sigma_{1000}} = 0,99.$$

Ainsi, plus la résolution est grande (filtrage énergétique de l'analyseur à bande étroite) plus la nature de l'oscillateur I, utilisant un oscillateur pilote à quartz, est avantageux.

Pour  $N = 55$ , la contribution au bruit de  $B_e$  dans la bande  $1 \rightarrow 10$  Hz est égale à  $7,0 \cdot 10^{-5} (\text{Hz})^2$ , ce qui donne  $\sigma_{10} = 8,3 \cdot 10^{-3}$  Hz. Le reste est inchangé.

En augmentant  $N$ , on réduit donc l'avantage de la boucle à verrouillage de phase, mais, pour  $N = 1\,000$  (cas totalement

exclu), on aurait encore  $\frac{\sigma'_{10}}{\sigma_{10}} = 10$ , et  $\frac{\sigma'_{100}}{\sigma_{100}} = 1,8$ . Nous avons

vu, toutefois que les dérives, alors, ne seraient pas améliorées.

R. MOREAU (*Bordeaux*).

---

# CAPES

SESSION DE 1981

## COMPOSITION DE PHYSIQUE AVEC APPLICATIONS

(Durée : 5 heures)

*Données numériques générales :*

Charge du proton :  $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$  C ;

Masse de l'électron :  $m = 0,911 \cdot 10^{-30}$  kg ;

Masse du proton :  $M = 1836 m$  ;

Constante de gravitation universelle :  $G = 6,67 \cdot 10^{-11}$  S.I. ;

Permittivité du vide :  $\epsilon_0 = \frac{1}{36 \pi \cdot 10^9}$  S.I. ;

Perméabilité du vide :  $\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7}$  S.I. ;

Constante de Boltzmann :  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J. K<sup>-1</sup> ;

Constante de Planck :  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  J. s ;

Constante d'Avogadro :  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$  mol.<sup>-1</sup> ;

Célérité de la lumière dans le vide :  $c = 3,00 \cdot 10^8$  m. s<sup>-1</sup>.

On donne, d'autre part, les formules de la transformation de Fourier : une fonction  $F(t)$  peut s'écrire :

$$F(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

$$\text{avec : } \Phi(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) e^{-i\omega t} dt.$$

*Les trois parties sont indépendantes.*

### PREMIÈRE PARTIE (sur 50 points)

I. Dans un modèle simplifié d'atome d'hydrogène, on considère que le proton, de charge  $+e$ , est fixe et situé à l'origine O d'un référentiel galiléen. L'électron, de masse  $m$  et de charge  $-e$ , est supposé décrire une orbite circulaire de rayon  $r$  autour du proton. L'ensemble (électron + proton) constitue un système isolé.

On néglige l'interaction gravitationnelle devant l'interaction électrostatique entre électron et proton.

I.1. Quelle est la relation liant la vitesse  $v$  de l'électron et le rayon  $r$  de son orbite ?

En déduire l'expression de l'énergie mécanique  $E$  du système en fonction de  $r$ . De même, déterminer, en fonction de  $r$ , l'expression du moment cinétique en  $O$  de l'électron.

I.2. Pour expliquer les raies spectrales de l'hydrogène, Bohr a été amené à introduire un postulat de quantification introduisant un nombre entier  $n$ .

I.2. a) Rappeler ce postulat.

En déduire que le rayon de l'orbite est quantifié et donner son expression en fonction de  $n$ .

De même, montrer que l'énergie est quantifiée et donner l'expression des niveaux d'énergie en fonction de  $n$ .

*Application numérique :*

Calculer, en angström, le rayon de la première orbite et son énergie en électron-volt.

I.2. b) Quelle est la longueur d'onde du photon émis dans une transition où le nombre  $n$  passe de  $n_1$  à  $n_2$ , avec  $n_1 > n_2$  ?

I.3. En toute rigueur, le proton n'est pas fixe et l'on se propose de calculer l'effet de son mouvement sur les longueurs d'onde du spectre.

I.3. a) On considère le référentiel, non galiléen, lié au proton, dont les axes sont constamment parallèles aux axes d'un référentiel galiléen.

Montrer que les résultats précédents demeurent inchangés à condition de remplacer la masse  $m$  de l'électron par la masse :

$$\mu = \frac{m M}{m + M},$$

appelée masse réduite.

I.3. b) Le deutérium est l'isotope de l'hydrogène représenté par  ${}^2_1\text{H}$ .

Soit  $M_D$  la masse de son noyau et  $\mu_D$  la masse réduite correspondante.

Soient  $\lambda_H$  et  $\lambda_D$  les longueurs d'onde des photons émis, respectivement, par l'hydrogène et par le deutérium, dans une transition s'effectuant entre deux niveaux d'énergie caractérisés dans les deux cas par les mêmes nombres  $n$ .

Calculer l'écart relatif  $\frac{\lambda_H - \lambda_D}{\lambda_H}$ .

*Appelation numérique :*

On a mesuré pour une transition :

$$\lambda_H = 1\,215,664 \text{ \AA}$$

$$\text{et } \lambda_D = 1\,215,334 \text{ \AA}.$$

Calculer le rapport  $\frac{M_D}{M}$ .

II. On se propose à présent d'étudier deux causes d'élargissement des raies spectrales.

II.1. Lors d'une transition spectrale, la radiation n'est émise que pendant un temps  $\tau$ . Dans un modèle très simplifié, on peut adopter, pour l'amplitude de l'onde émise, la fonction  $F(t)$  définie de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 F(t) &= 0 \quad \text{si} \quad t < -\frac{\tau}{2}, \\
 F(t) &= a \cos \omega_0 t \quad \text{si} \quad t \in \left[ -\frac{\tau}{2}, +\frac{\tau}{2} \right], \\
 F(t) &= 0 \quad \text{si} \quad t > \frac{\tau}{2}.
 \end{aligned}$$

II.1. a) A l'aide des formules de la transformation de Fourier, rappelées en tête de l'énoncé, exprimer la fonction  $\Phi(\omega)$  caractéristique du spectre de l'onde émise et en donner une représentation graphique schématique (on se limitera à la partie  $\omega > 0$  et on consi-

dérera que  $\tau \gg \frac{2\pi}{\omega_0}$ ).

Indiquer succinctement comment on pourrait accéder physiquement à cette fonction  $\Phi(\omega)$ .

II.1. b) On décide de caractériser la largeur de la raie spectrale (dite « largeur naturelle de la raie ») par la largeur à mi-hauteur du pic principal de la fonction  $\Phi(\omega)$  précédente.

Calculer approximativement, en fonction de  $\tau$ , l'écart  $\Delta\omega$  correspondant. En déduire, en fonction de  $\tau$  et de  $\omega$ , l'écart en longueur d'onde  $\Delta\lambda$ .

Quelle est la relation liant  $\tau$  à l'incertitude  $\Delta E$  correspondante sur l'énergie du photon émis ? Conclusion ?

II.2. On considère une lampe spectrale d'un gaz porté à la température absolue  $T$ . Le gaz, monoatomique, est formé d'atomes de masse  $m'$  et on admettra que la répartition des vitesses des atomes de gaz à l'équilibre est celle de la statistique classique de Maxwell-Boltzmann.

$$\text{On donne : } \int_{-a}^{+a} e^{-ax^2} \cdot dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

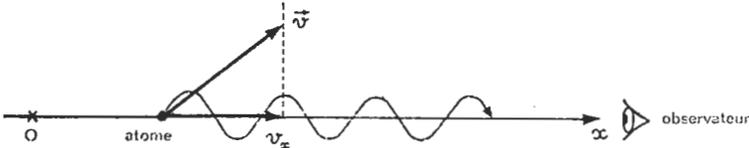
II.2. a) On appelle  $v_x, v_y, v_z$  les trois composantes du vecteur vitesse d'un atome. Quelle est la probabilité pour qu'un atome ait une vitesse dont la première composante est égale à  $v_x$  à  $dv_x$  près, les deux autres composantes étant quelconques ?

II.2. b) Le calcul effectué en I.2. b) de la longueur d'onde  $\lambda_0$  (ou de la pulsation  $\omega_0$ ) de la radiation émise dans une transition don-

née, n'est valable que pour un référentiel où l'atome est au repos. Montrer que pour un observateur fixe situé très loin sur Ox, la pulsation de la radiation devient :

$$\omega = \omega_0 \left( 1 + \frac{v_x}{c} \right)$$

où  $v_x$  est la composante de la vitesse suivant Ox (effet Doppler).



II.2. c) On s'intéresse à la transition définie précédemment.

Quelle est la probabilité pour que la radiation émise par un atome ait, pour l'observateur, une pulsation apparente égale à  $\omega$  à  $d\omega$  près ?

En déduire, à une constante multiplicative près, l'intensité de la radiation mesurée par l'observateur, en fonction de  $\omega$ , et en donner une représentation graphique schématique.

II.2. d) On décide de caractériser la largeur de la raie spectrale (dite « largeur Doppler ») par la largeur à mi-hauteur de la fonction précédente. Calculer, en fonction de  $\omega_0$ , de  $T$ , de  $m'$  et des données générales de l'énoncé, les écarts  $\Delta\omega$  et  $\Delta\lambda$  correspondants.

II.3. Application numérique :

On donne :

$$\lambda_0 = 5890 \text{ \AA}, \quad \tau = 5 \cdot 10^{-8} \text{ s}, \quad \text{masse molaire du gaz} = 23 \text{ g}, \\ T = 300 \text{ K}.$$

Calculer les écarts  $\Delta\lambda$  dus à la largeur naturelle (§ II.1. b) et à la largeur Doppler (§ II.2. d). Conclusion ?

## DEUXIÈME PARTIE (sur 45 points)

III. On considère un plasma gazeux, globalement neutre, comprenant des ions positifs et des électrons de masse  $m$  et de charge  $-e$ . Pour simplifier, on considère que les ions positifs sont fixes et que seuls les électrons peuvent se déplacer ; on néglige par ailleurs l'agitation thermique. Ces charges seront supposées placées dans le vide (permittivité  $\epsilon_0$ , perméabilité  $\mu_0$ ).

III.1. On suppose que les électrons ne peuvent se déplacer que parallèlement à Ox. On envisage alors un petit déplacement d'ensemble  $\xi(x, t)$  des électrons situés en  $x$  quand le plasma est au repos.

III.1. a) On considère les électrons situés dans la tranche comprise entre  $x$  et  $x + dx$  quand le plasma est au repos.

Soit  $n$  le nombre d'électrons par unité de volume du plasma au repos, supposé homogène.

Calculer la densité d'électrons dans la tranche d'épaisseur  $dx + d\xi$ , puis la densité de charge totale (on pourra considérer que  $d\xi$  est très inférieur à  $dx$ ).

III.1. *b*) En déduire le champ électrique agissant sur les électrons.

Montrer que ceux-ci effectuent des oscillations sinusoïdales avec la pulsation :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{m \epsilon_0}}$$

III.2. On étudie la propagation, dans la direction  $Ox$ , d'une onde électromagnétique plane, progressive, sinusoïdale, polarisée rectilignement, de pulsation  $\omega$  et de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ . Le champ électrique est dirigé suivant  $Oy$  et le champ magnétique suivant  $Oz$ .

(On supposera que la densité des particules chargées dans le plasma est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger le champ électrique envisagé ci-dessus (§ III.1. *b*) vis-à-vis du champ électrique de l'onde.)

III.2. *a*) Justifier sommairement que l'on puisse négliger l'action du champ magnétique  $\mathbf{B}$  sur les électrons du plasma, vis-à-vis de l'action du champ électrique  $\mathbf{E}$ .

Dans toute la deuxième question (III.2), on considérera donc que la seule force agissant sur les électrons est celle due au champ électrique.

III.2. *b*) Montrer qu'en régime permanent la vitesse  $\mathbf{v}$  des électrons est liée au champ électrique  $\mathbf{E}$  par la relation  $\mathbf{v}^* = \mu \mathbf{E}^*$ , où  $\mathbf{v}^*$  et  $\mathbf{E}^*$  sont les grandeurs complexes associées à  $\mathbf{v}$  et à  $\mathbf{E}$ , et où

$$\mu = \frac{i e}{m \omega} \quad (\text{avec } i^2 = -1).$$

Quel est alors le vecteur densité de courant  $\mathbf{j}$  ? (On donnera l'expression de sa grandeur complexe associée  $\mathbf{j}^*$ ).

En utilisant les équations de Maxwell relatives à un système de charges et de courants dans le vide, établir la relation entre  $\text{rot } \mathbf{B}^*$  et  $\mathbf{E}^*$ .

En considérant la relation analogue correspondant à la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu diélectrique parfait, montrer que l'on peut, formellement, considérer le milieu étudié comme un diélectrique parfait de permittivité  $\epsilon$  que l'on exprimera en fonction de  $\epsilon_0$ ,  $\omega_p$  et  $\omega$ .

III.2. *c*) Toujours à l'aide des équations de Maxwell, trouver la relation entre  $k$ ,  $\omega$ ,  $c$  et  $\omega_p$ . Tracer schématiquement la courbe donnant  $k$  en fonction de  $\omega$ .

III.2. *d*) Dans quel domaine de pulsations, l'onde se propage-t-elle sans atténuation ?

Calculer alors la vitesse de phase et la vitesse de groupe. Conclusion ?

III.2. e) Préciser la formulation mathématique de  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$  quand il y a atténuation.

III.3. On reprend l'étude de la propagation de l'onde précédente mais en supposant que les électrons sont soumis en plus à une force de freinage proportionnelle à la vitesse :  $\mathbf{f} = -\alpha m\mathbf{v}$ , où  $\alpha$  est une constante positive. (On néglige encore l'action de  $\mathbf{B}$  sur les électrons.)

III.3. a) Etablir la relation liant, en régime permanent, les quantités complexes  $\mathbf{v}^*$  et  $\mathbf{E}^*$ .

En déduire, de la même façon qu'au § III.2., que tout se passe comme si l'onde se propageait dans un milieu de permittivité  $\epsilon$  complexe dont on exprimera les parties réelles  $\epsilon_r \epsilon_0$  et imaginaire  $\epsilon_{im} \epsilon_0$  en fonction de  $\omega$ ,  $\omega_p$ ,  $\alpha$  et  $\epsilon_0$ .

III.3. b) Etablir la relation liant  $k$  et  $\omega$ .

On pose  $k = -\frac{i}{\delta}$ . Calculer  $\delta$  dans les deux cas suivants :

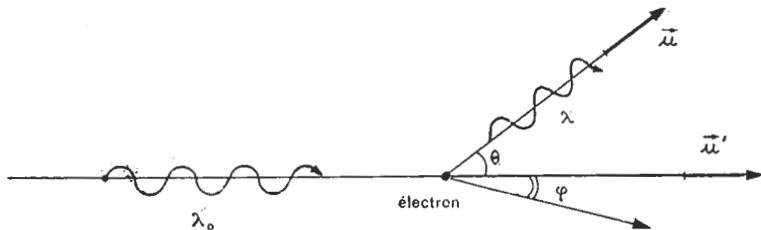
$\omega^2 \ll \alpha^2 \ll \omega_p^2$  : plasma à faibles pertes en basse fréquence ;

$\alpha^2 \ll \omega_p^2 \ll \omega^2$  : plasma à faibles pertes en haute fréquence.

III.4. Citer un exemple usuel de propagation d'onde dans un plasma.

### TROISIÈME PARTIE (sur 25 points)

IV. Dans l'effet Compton, un photon de longueur d'onde  $\lambda_0$  entre en collision élastique avec un électron libre initialement au repos. Le photon est diffusé sous un angle  $\theta$  avec sa direction initiale et sa longueur d'onde devient  $\lambda$ , tandis que l'électron se met en mouvement dans une direction faisant un angle  $\varphi$  avec la direction du photon incident.



$\mathbf{u}$  et  $\mathbf{u}'$  sont deux vecteurs unitaires.

IV.1. a) Quelles sont les grandeurs conservées au cours de la collision ?

IV.1. b) Définir les quadrivecteurs impulsion-énergie du photon et de l'électron avant et après la collision.

Quelle relation lie ces quadrivecteurs ?

IV.1. c) Etablir la relation qui lie  $\lambda_0$ ,  $\lambda$  et  $\theta$ . Pour cela, on pourra utiliser la relation précédente entre quadrivecteurs ou bien se servir directement des lois de conservation énoncées au § IV.1. a).

Quelles sont les limites de  $\lambda - \lambda_0$ ? Quel type de photon est-il nécessaire d'employer pour observer l'effet Compton?

IV.2. On pose  $\Lambda = \frac{h}{mc}$ . Calculer numériquement  $\Lambda$ .

Exprimer le rapport de l'énergie cinétique de l'électron diffusé à l'énergie cinétique du photon incident, en fonction de  $\lambda_0$ ,  $\Lambda$  et  $\theta$ .

Pour quel type de photons ce rapport devient-il notable?

IV.3. Montrer qu'il n'est pas possible que le photon soit absorbé par l'électron, transférant ainsi son énergie à l'électron sous forme d'énergie cinétique.

Ne devrait-on pas faire la même remarque à propos de l'effet photoélectrique?

IV.4. Dans une expérience d'effet Compton, on fait interagir le photon avec un atome possédant des électrons périphériques à faible énergie de liaison (pour pouvoir leur appliquer le calcul précédent). Si l'on vérifie bien, parmi les photons diffusés, la relation prévue entre  $\lambda$  et  $\theta$ , on observe néanmoins des photons diffusés dont la longueur d'onde n'a pas varié.

Pouvez-vous donner une explication simple de ce phénomène?

## SOLUTION

---

### Préliminaire.

La composition de physique du C.A.P.E.S. de Sciences physiques de juin 1981 aborde quelques problèmes liés à l'émission et à la propagation des ondes électromagnétiques. Les deux premières parties envisagent deux sources de modification de la longueur d'onde de l'onde émise par désexcitation atomique : le déplacement par effet isotopique dans la première partie, et l'élargissement par effet Doppler dans la deuxième partie. La troisième partie étudie la propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux ionisés (« plasmas »). Enfin la quatrième partie considère un exemple d'interaction entre les ondes électromagnétiques et la matière, la diffusion Compton.

L'épreuve est assez progressive et le niveau correspond tout à fait à ce que l'on peut exiger d'un professeur du second degré. D'autre part, nous sommes très heureux de remarquer que la longueur de l'épreuve est raisonnable. Nous avons trop souvent déploré l'excessive longueur des énoncés des années précédentes pour ne pas apprécier ce changement et nous espérons que ce retour à la raison sera maintenu dans les années à venir.

Nous avons aussi apprécié la présence de questions de réflexion venant à la suite de questions de calcul. Certaines constituaient même des remarques physiques judicieuses, qui pouvaient permettre à des candidats réfléchis ou cultivés de s'affirmer ; en particulier la comparaison entre effet Compton et effet photo-électrique dans la quatrième partie.

Par comparaison, nous aurions aussi aimé quelques remarques physiques supplémentaires dans la troisième partie, à propos de la propagation des ondes dans les plasmas. Il aurait par exemple été utile de faire préciser la forme complète de l'onde en présence d'atténuation ( $\alpha \neq 0$ ) dans le cas des très basses fréquences pour bien montrer que l'onde est à la fois propagative et amortie (ce qui implique bien une certaine absorption d'énergie par le plasma). Cette situation est alors physiquement très différente au cas  $\alpha = 0$  où il y a une simple réflexion de l'onde par le plasma, sans propagation dans le plasma (onde évanescence).

Enfin, à propos du début du problème, nous rappelons encore que les consignes officielles dans l'enseignement du second degré conseillent de ne pas mentionner l'atome de Bohr qui pourrait donner des idées fausses. Il n'est par conséquent pas judicieux

d'en proposer le calcul (même pour l'hydrogène) pour la deuxième année consécutive dans le problème de C.A.P.E.S. On comprend la tentation de l'auteur d'avoir fait ainsi calculer les niveaux de l'hydrogène puisque c'est une façon d'obtenir le bon résultat rapidement sans faire appel à la mécanique quantique, mais alors il fallait compléter cette présentation par des questions concernant la validité du modèle.

Ces remarques étant faites, nous tenons encore à souligner les qualités essentielles de ce problème : son intérêt physique indéniable et sa longueur raisonnable.

Dans la correction qui va suivre, les réponses correspondent à ce que l'on devrait attendre d'un bon candidat. Nous avons relégué, sous forme de remarques comportant un filet vertical sur le côté, quelques réflexions complémentaires qui n'étaient pas demandées par l'énoncé mais qui nous semblaient intéressantes pour la compréhension des phénomènes physiques abordés.

### PREMIÈRE PARTIE

I.1. Appliquons la loi fondamentale de la dynamique à un mouvement circulaire uniforme :

$$m \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r^2}$$

$$v = \sqrt{\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 m r}}$$

L'énergie mécanique totale vaut  $\frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$ .

$$E_T = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} = -E_C = \frac{1}{2} E_P.$$

#### Remarque.

Rappelons que la dernière égalité est un cas particulier du théorème du Viriel qui lie énergie cinétique moyenne et énergie potentielle moyenne sur une orbite.

Moment cinétique :  $J = m v r \quad J = \sqrt{\frac{e^2 m r}{4 \pi \epsilon_0}}$ .

I.2. a) Le moment cinétique est quantifié sous la forme :  
 $J = n \hbar$  où  $n$  est entier positif,

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \text{ où } h \text{ est la constante de Planck ;}$$

$$\text{on en déduit : } \frac{e^2 m r}{4\pi \epsilon_0} = n^2 \hbar^2 \quad \text{ou}$$

$$r = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m} \times n^2$$

écrit  $r_0 \times n^2$ , d'où :

$$E_T = -\frac{1}{n^2} \times \frac{e^4 m}{2(4\pi \epsilon_0)^2 \hbar^2}$$

que l'on écrit :

$$E_T = -\frac{1}{n^2} E_0 \quad \text{où} \quad -E_0 = \frac{-e^4 m}{2(4\pi \epsilon_0)^2 \hbar^2}$$

est le niveau le plus bas.

*Application numérique :*

$$r_0 = 0,53 \text{ \AA} \quad E_0 = 13,6 \text{ eV.}$$

$$\text{I.2. b) } \quad \hbar v = E_{\text{initial}} - E_{\text{final}}$$

$$\begin{aligned} \hbar v &= E_0 \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \\ \lambda &= \frac{hc}{E_0} \frac{n_1^2 n_2^2}{n_1^2 - n_2^2} \end{aligned}$$

I.3. a) Appliquons les équations de la dynamique au système proton + électron en interaction, dans un référentiel galiléen avec le repère suivant :

— proton en  $\mathbf{r}_1$ ,

— électron en  $\mathbf{r}_2$  et  $\mathbf{u}_{12} = \mathbf{r}/r$ , vecteur unitaire de  $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$  de module,

$$r = \|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1\|.$$

La force d'interaction est telle que :

$$\|\mathbf{F}\| = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r^2} = F(r)$$

de sorte que :

pour le proton :

$$M \frac{d^2 \mathbf{r}_1}{dt^2} = F(r) \mathbf{u}_{12}$$

pour l'électron :

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_2}{dt^2} = -F(r) \mathbf{u}_{12}.$$

\* En faisant la somme, on obtient :

$$\frac{d^2}{dt^2} (M\mathbf{r}_1 + m\mathbf{r}_2) = 0;$$

le centre d'inertie G étant défini par  $\mathbf{OG} = \mathbf{R} = \frac{M\mathbf{r}_1 + m\mathbf{r}_2}{M + m}$ ,

l'équation signifie donc que le centre d'inertie est inertielle (pas de forces extérieures au système proton-électron).

\* En divisant chaque équation par M et m respectivement puis en faisant la différence, on obtient :

$$\frac{d^2}{dt^2} (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = -F(r) \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \mathbf{u}_{12}$$

soit en appelant  $\mu = \frac{Mm}{M + m}$  la masse réduite :

$$\boxed{\mu \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \mathbf{r}}$$

ce qui représente le mouvement d'une particule fictive de masse  $\mu$  située à l'extrémité de  $\mathbf{r}$  (c'est-à-dire si on prend l'origine sur le proton), donc prenant la place de l'électron et soumise à la force d'interaction : attraction coulombienne proton-électron. Cette particule est souvent appelée particule relative.

Il s'en suit que les résultats obtenus en I, en considérant le proton fixe, ne sont modifiés que par la substitution de  $m$  par  $\mu$ .

L'énergie totale du système est l'énergie totale de la particule relative augmentée de l'énergie cinétique constante de trans-

lation du système qui vaut  $\frac{1}{2} M_G V^2$  où  $M_G = M + m$  et V est

la vitesse du centre d'inertie (théorème général des problèmes à deux corps).

I.3. b)  $E_T$  étant alors proportionnel à la masse  $\mu$ , et  $\lambda$  inversement proportionnel à  $E_T$ , l'écart relatif des longueurs d'onde correspondant à la même transition dans l'hydrogène et dans le deutérium est donné par :

$$\frac{\lambda_H - \lambda_D}{\lambda_H} = - \frac{\mu_H - \mu_D}{\mu_D} = 1 - \frac{\mu_H}{\mu_D}.$$

*Application numérique :*

Calcul de  $M_D/M$  :

$$\frac{\mu_D}{\mu_H} = \frac{M_D}{M_H} \times \frac{m + M}{m + M} = \frac{M_D}{M_H} \times \frac{1 + \frac{m}{M}}{\frac{m}{M} + \frac{M_D}{M}}$$

d'où on tire  $\frac{M_D}{M}$  en fonction de  $\frac{m}{M}$  et de  $\frac{\mu_D}{\mu_H}$  qui vaut  $\frac{\lambda_H}{\lambda_D}$ .

Il vient :

$$\boxed{\frac{M_D}{M} = \frac{\lambda_H}{\lambda_D - (\lambda_H - \lambda_D) \frac{M}{m}}}$$

Avec les données numériques, on obtient  $M_D/M = 1,995$ .

**Remarque.**

La question est de préciser si on doit prendre  $\frac{M_D}{M} = 2$  ou si le dernier chiffre a une signification. Ceci nécessite de faire le calcul d'erreur. En appelant  $x = M_D/M$ , on obtient :

$$\frac{dx}{x} = \frac{d\lambda_H}{\lambda_H} \frac{d\lambda_D \left(1 + \frac{M}{m}\right) - d\lambda_H \frac{M}{m}}{\lambda_D - (\lambda_H - \lambda_D) \frac{M}{m}}$$

Pour finir simplement le calcul remarquons que, d'après le calcul numérique précédent,  $\lambda_D - (\lambda_H - \lambda_D) \frac{M}{m} \simeq \frac{\lambda_H}{2}$ . En passant aux erreurs, et en négligeant 1 devant  $\frac{M}{m}$  :

$$\frac{\Delta x}{x} \leq \frac{\Delta \lambda_H}{\lambda_H} \times \frac{2M}{m} + \frac{\Delta \lambda_D}{\lambda_H} \times \frac{2M}{m}.$$

Expérimentalement :  $\Delta\lambda_H = \Delta\lambda_D = \Delta\lambda = 1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ .

$$\lambda_H = 1215 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad x = 2,$$

ce qui donne :  $\Delta x \leq 1,2 \cdot 10^{-2}$ .

Il n'est donc pas question de donner la moindre signification aux 3 chiffres et la réponse doit être  $M_D/M = 2,00 \pm 0,01$ .

Cependant, des mesures précises utilisant les techniques d'étude des particules de hautes énergies montre que  $M_D$  n'est pas égale à  $2M$  exactement. On trouvera ces données en Annexe.

II.1. a) Le spectre est caractérisé par la fonction  $\Phi(\omega)$  telle que :

$$F(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

où  $F(t)$  est la fonction temporelle définissant l'amplitude de l'onde à la source. La transformée inverse permet de calculer :

$$\Phi(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(t) e^{-i\omega t} dt$$

en posant :  $\cos \omega_0 t = \frac{1}{2} (e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t})$

$$\begin{aligned} \Phi(\omega) &= \frac{a}{2\sqrt{2\pi}} \int_{-\tau/2}^{+\tau/2} [e^{i(\omega_0 - \omega)t} + e^{-i(\omega_0 + \omega)t}] dt \\ &= \frac{a\tau}{2\sqrt{2\pi}} \left[ \frac{\sin(\omega_0 - \omega)\tau/2}{(\omega_0 - \omega)\tau/2} + \frac{\sin(\omega_0 + \omega)\tau/2}{(\omega_0 + \omega)\tau/2} \right] \end{aligned}$$

$\Phi(\omega)$  est donc la somme de deux fonctions identiques centrées respectivement sur  $\omega_0$  et  $-\omega_0$ . Leur largeur est caractérisée par la distance entre le maximum et le premier zéro donnée par

$\Delta\omega = \frac{2\pi}{\tau}$  qui est très inférieur par hypothèse à  $\omega_0$ .

Pour  $\omega \rightarrow \omega_0$  :

$$\frac{\sin(\omega_0 - \omega)\tau/2}{(\omega_0 - \omega)\tau/2} \rightarrow 1$$

et :

$$\frac{\sin(\omega_0 + \omega)\tau/2}{(\omega_0 + \omega)\tau/2} = \frac{\sin \omega_0 \tau}{\omega_0 \tau}$$

où

$$\omega_0 \tau \gg 2\pi$$

mais  $\sin \omega \tau$  est borné par 1 donc cette fonction est négligeable. Il en est de même pour  $\omega \rightarrow -\omega_0$  en échangeant le rôle des deux fonctions. De plus,  $\Phi(\omega)$  est paire, on ne l'étudiera donc que dans le domaine  $\omega \geq 0$ . Elle est représentée sur la fig. 1.

La mesure du spectre se fait par filtrage, par exemple par une spectroscopie sur prisme ou sur réseau (ou encore une mesure interférométrique de type Fabry-Perot). Ces méthodes permettent de séparer spatialement, avec une résolution finie  $\delta\omega$ , les composantes du spectre, c'est-à-dire des bandes monochromatiques d'intensité  $|\Phi(\omega)|^2 \delta\omega$  centrées sur la fréquence  $\omega$ .

#### Remarque.

Rappelons que ceci découle d'une des propriétés essentielles de la transformée de Fourier :  $\int |F(t)|^2 dt = \int |\Phi(\omega)|^2 d\omega$  qui traduit de l'énergie totale est égale à la somme des énergies des composantes.

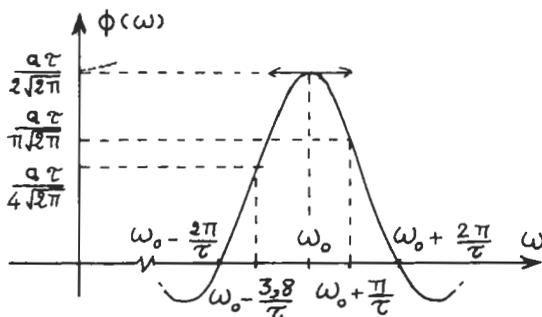


Fig. 1

II.1. b) La forme de la fonction (fig. 1) indique que la largeur totale à mi-hauteur du pic principal est de l'ordre de

la distance du maximum au premier zéro, soit :  $\Delta\omega = \frac{2\pi}{\tau}$ .

Ceci correspond aux abscisses  $\omega = \omega_0 \pm \frac{\pi}{\tau}$  pour lesquelles les

ordonnées valent  $\frac{\sin(\omega_0 - \omega)\tau/2}{(\omega_0 - \omega)\tau/2} = \frac{2}{\pi}$  au lieu de  $\frac{1}{2}$ .

Pour obtenir exactement l'abscisse des points donnant 1/2 à la fonction  $\frac{\sin u}{u}$ , il faut résoudre l'équation  $\sin u = \frac{u}{2}$  (où

$u = (\omega - \omega_0) \tau/2$ ). Une résolution graphique est amplement suffisante (fig. 2).

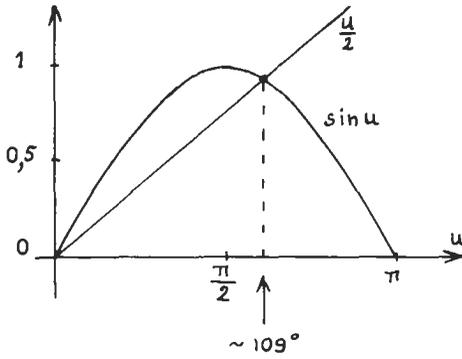


Fig. 2

Cela donne  $u \sim 1,90 \text{ rad} \sim 109^\circ$  et la largeur totale à mi-hauteur  $\Delta\omega \sim 3,9 \text{ rad} \times 2/\tau$ . On gardera cependant pour la facilité de calculs  $\Delta\omega = \pi \times 2/\tau$ .

Soit la largeur en longueur d'onde correspondante :

$$\lambda = \frac{2 \pi c}{\omega}$$

d'où :

$$\Delta\lambda = 2 \pi c \frac{\Delta\omega}{\omega^2}$$

soit :

$$\Delta\lambda = \frac{4 \pi^2 c}{\tau \omega^2}$$

Par la relation de de Broglie,  $E = h\nu = \hbar\omega$  donnant l'énergie du photon d'une onde monochromatique de fréquence  $\nu$ , on obtient l'incertitude  $\Delta E = \hbar\Delta\omega$  correspondant à la largeur spectrale  $\Delta\omega$ .

$$\Delta E \times \tau = \hbar.$$

On retrouve ici un cas limite de la relation d'incertitude de Heisenberg qui stipule qu'une fluctuation d'énergie  $\Delta E$  dure au moins un temps de l'ordre de  $\frac{h}{\Delta E}$  qui correspond ici à la durée finie du train d'onde.

II.2. a) D'après la statistique de Maxwell-Boltzmann, la probabilité d'une particule de se trouver dans un état d'énergie  $E_i$  est :

$$\frac{e^{-E_i/kT}}{Z} \quad \text{où} \quad Z = \sum_{\text{états}} e^{-E_i/kT}.$$

Ici, pour un gaz monoatomique supposé parfait (sans interaction entre les atomes), l'énergie est purement cinétique :

$$E = \frac{1}{2} m' (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

l'état de la particule est défini par sa position  $x, y, z$  et son moment  $p_x, p_y, p_z$ .

Dans l'espace des phases ( $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ ) un état occupe un volume  $h^3$ , donc dans le morceau d'espace des phases :

$$dx dy dz dv_x dv_y dv_z,$$

il y a  $\frac{1}{h^3} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$  états. La probabilité de trouver

un atome dans cet intervalle de l'espace de phases est donc :

$$\frac{1}{e} \frac{m'}{2 kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{Z h^3}$$

et celle de le trouver avec une composante de vitesse  $v_x$  à  $dv_x$  près s'obtient en sommant la précédente sur toutes les variables sauf  $v_x$  (ou  $p_x$ ) :

$$e^{-\frac{1}{2} \frac{m'}{kT} v_x^2} dp_x \int e^{-\frac{1}{2} \frac{m'}{kT} (v_y^2 + v_z^2)} dp_y dp_z dx dy dz$$

$$\mathfrak{F}(v_x) dv_x = \frac{h^3 \int e^{-\frac{1}{2} \frac{m'}{kT} v_x^2} dp_x \int e^{-\frac{1}{2} \frac{m'}{kT} (v_y^2 + v_z^2)} \frac{dp_y dp_z dx dy dz}{h^3}}{Z h^3}$$

par factorisation, la plupart des intégrales se simplifient et il reste :

$$\mathfrak{F}(v_x) dv_x = \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{m'}{kT} v_x^2} dv_x}{\int e^{-\frac{1}{2} \frac{m'}{kT} v_x^2} dv_x}$$

en utilisant l'intégrale donnée dans le texte, c'est-à-dire en posant :

$$a = \frac{1}{2} \frac{m'}{kT} \quad \mathfrak{F}(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m'}} e^{-\frac{1}{2} \frac{m'}{kT} v_x^2} dv_x$$

II.2. b) Supposons que à l'instant  $t = 0$ , l'émission de l'atome situé en A passe par un maximum. A l'instant T, elle passe par le maximum suivant. Mais à cet instant, l'atome a parcouru la distance  $vT$  dans la direction  $\mathbf{v}$  et se trouve en B (fig. 3) :

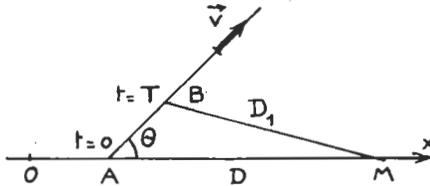


Fig. 3

le premier maximum parvient à l'observateur M à l'instant

$t' = \frac{D}{c}$  et le deuxième à l'instant  $t'' = T + D_1/c$ ; l'intervalle

de temps entre les 2 réceptions successives est  $T' = T + \frac{D_1 - D}{c}$

et apparaît comme la période perçue par l'observateur.

Si D est très grand,  $D - D_1$  est équivalent à la projection de AB sur Ox, soit  $vT \cos \theta = v_x T$  (fig. 3),

d'où :

$$T' = T \left( 1 - \frac{v_x}{c} \right)$$

Tout le calcul est *non relativiste*, bien qu'il s'agisse de lumière, mais on a évidemment admis que la vitesse de propagation de la lumière est indépendante de la vitesse de la source. Par contre, le temps a été pris identique dans tous les référentiels. Le calcul relativiste exact mène au même résultat si  $v \ll c$  puisque le résultat exact qui tient compte que T est un intervalle de temps dans le repère de l'émetteur et T' dans le repère du récepteur est :

$$T' = T \frac{1 - v_x/c}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

En posant  $\omega = \frac{2\pi}{T'}$  et  $\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$  dans le cas du problème avec  $v_x \ll c$ , on obtient :

$$\omega = \omega_0 \left( 1 + \frac{v_x}{c} \right)$$

II.2. c) L'atome ayant émis dans son propre repère une radiation de pulsation  $\omega_0$  alors qu'il a la vitesse  $\mathbf{v}$  de composante  $v_x$ , l'observateur perçoit la pulsation  $\omega$  donnée précédemment.

A l'intervalle  $dv_x$  de vitesse suivant Ox de l'atome correspond un intervalle  $d\omega = \frac{\omega_0 dv_x}{c}$  de pulsation pour l'observateur. La

probabilité pour que l'atome ait une composante  $v_x$  à  $dv_x$  près étant  $\mathfrak{S}(v_x) dv_x$  donnée en I.2. a), la probabilité pour que l'observateur perçoive  $\omega$  à  $d\omega$  près est la même, elle s'exprime en fonction de  $\omega$  par  $P(\omega) d\omega = \mathfrak{S}(v_x) dv_x$ , où :

$$P(\omega) d\omega = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m'}} e^{-\frac{1}{2} \frac{m'}{kT} c^2 \left( \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \right)^2} \frac{c}{\omega_0} d\omega.$$

La fonction  $P(\omega)$  est proportionnelle à la densité d'intensité (intensité par unité de pulsation) qui est le « spectre », soit :

$$I(\omega) \propto e^{-\frac{1}{2} \frac{m' \lambda_0^2}{4\pi^2 kT} (\omega - \omega_0)^2}.$$

C'est une gaussienne.

II.2. d) La largeur totale à mi-hauteur est donnée par  $2(\omega_1 - \omega_0)$  où  $\omega_1$  est telle que :

$$e^{-\frac{1}{2} \frac{m' c^2}{kT \omega_0} (\omega_1 - \omega_0)^2} = \frac{1}{2}$$

soit :

$$\Delta\omega = \frac{2\omega_0}{c} \sqrt{\frac{2kT \text{Log } 2}{m'}}$$

$$\Delta\lambda = \frac{\Delta\omega}{\omega_0^2} 2\pi c$$

$$\Delta\lambda = \frac{4\pi}{\omega_0} \sqrt{\frac{2kT \text{Log } 2}{m'}}$$

II.3. La largeur naturelle reprise de II.1. b) en introduisant  $\lambda_0$  vaut :

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0^2}{c\tau}$$

soit numériquement :

$$\Delta\lambda_{\text{naturelle}} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$$

La largeur Doppler reprise de II.2. d) s'écrit en introduisant  $\lambda_0$ , et M :

$$\Delta\lambda = \frac{2\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{2kT N \text{Log } 2}{M}}$$

$$\Delta\lambda_{\text{Doppler}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$$

qui est beaucoup plus grande que la largeur naturelle qui, elle, correspond à la durée de vie du niveau excité.

**Remarque.**

La largeur observée expérimentalement, même pour l'émission laser est due à l'étalement des niveaux électroniques des atomes de la vapeur gazeuse par interaction entre les atomes. Cette interaction est d'autant plus grande que la pression est élevée.

DEUXIÈME PARTIE

III.1. a)

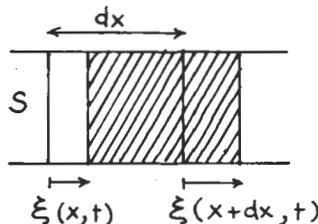


Fig. 4

Considérons un « tube » de plasma de section latérale  $S$  perpendiculaire à la direction  $Ox$  du déplacement (fig. 4). Au repos, une tranche d'épaisseur  $dx$  contient  $dN = nSdx$  électrons. A l'instant  $t$ , ces  $dN$  électrons se trouvent dans le volume hachuré :

$$dV = S [dx + \xi(x + dx, t) - \xi(x, t)] = Sdx \left[ 1 + \frac{\partial \xi}{\partial x}(x, t) \right].$$

A l'instant  $t$ , la densité d'électrons à l'abscisse  $x$  vaut donc :

$$\frac{dN}{dV} = \frac{n}{1 + \frac{\partial \xi}{\partial x}(x, t)}.$$

Comme le suggère l'énoncé, nous supposons  $\frac{\partial \xi}{\partial x} \ll 1$ . Il vient :

$$\frac{dN}{dV} = n \left[ 1 - \frac{\partial \xi}{\partial x}(x, t) \right].$$

Se rappelant qu'il y a toujours une densité uniforme  $n$  de charges positives  $+e$ , la densité de charges totale vaut donc à l'abscisse  $x$  :

$$\rho(x, t) = ne - ne \left[ 1 - \frac{\partial \xi}{\partial x}(x, t) \right] = ne \frac{\partial \xi}{\partial x}(x, t).$$

III.1. *b*) Le champ électrique est dû au déplacement des charges négatives par rapport aux charges positives. Il est en chaque point dirigé suivant  $Ox$ . Il est donné par l'équa-

tion  $\text{div } \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$  qui s'écrit ici :

$$\frac{\partial E}{\partial x}(x, t) = \frac{1}{\epsilon_0} \rho(x, t)$$

(équation que l'on aurait pu retrouver en appliquant le théorème de Gauss à une tranche  $dx$  du tube de plasma).

Compte tenu de l'expression précédente pour  $\rho(x, t)$ , on obtient :

$$\frac{\partial E}{\partial x}(x, t) = \frac{ne}{\epsilon_0} \frac{\partial \xi}{\partial x}(x, t).$$

Cette équation s'intègre immédiatement en remarquant que, au repos ( $\xi = 0$ ), le champ est nul :

$$E(x, t) = \frac{ne}{\epsilon_0} \xi(x, t).$$

La valeur algébrique suivant Ox de la force appliquée à un électron à l'abscisse  $x$  à l'instant  $t$  vaut donc :

$$f = -eE = -\frac{ne^2}{\epsilon_0} \xi.$$

L'équation fondamentale de la dynamique appliquée à cet électron donne :

$$-\frac{ne^2}{\epsilon_0} \xi(x, t) = m \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}(x, t)$$

soit :

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + \omega_p^2 \xi = 0.$$

avec :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m \epsilon_0}}$$

L'électron est affecté d'un mouvement sinusoïdal de pulsation  $\omega_p$ . L'amplitude et la phase de ce mouvement dépendent des conditions initiales.

III.2. a) Le rapport du module de la force magnétique  $e v B$  au module de la force électrique  $e E$  vaut  $\frac{v B}{E}$ . Pour une onde plane se propageant dans le vide  $\frac{E}{B} = c$ . Le rapport vaut donc  $\frac{v}{c}$ . Si nous supposons que la vitesse de déplacement

des électrons dans un plasma reste non-relativiste, nous pouvons négliger la force magnétique devant la force électrique.

III.2. b) La notation  $\mathbf{E}$  désigne dorénavant le champ électrique de l'onde et non plus le champ dû au déplacement des charges calculé précédemment que l'on néglige ici.

L'équation de la dynamique :

$$-e \mathbf{E} = m \frac{\partial^2 \vec{\xi}}{\partial t^2}$$

s'écrit, en notations complexes :

$$-e \mathbf{E}^* = -m \omega^2 \vec{\xi}^*$$

soit :

$$\vec{\omega} = \frac{e}{m \omega^2} \mathbf{E}^*$$

La vitesse  $\mathbf{v} = \frac{\partial \vec{\omega}}{\partial t}$  est donnée, en notation complexe, par  $\mathbf{v}^* = i \omega \vec{\xi}^*$  (à condition d'adopter la convention  $\mathbf{v} = \Re_e [\mathbf{v}^* e^{+i \omega t}]$ ).  
Donc :

$$\mathbf{v}^* = \frac{i e}{m \omega} \mathbf{E}^*$$

La densité de courant  $\mathbf{j} = -n e \mathbf{v}$ , vaut, en notation complexe :

$$\mathbf{j}^* = -i \frac{n e^2}{m \omega} \mathbf{E}^*$$

L'équation de Maxwell :

$$\text{rot } \mathbf{B}^* = \mu_0 \left( \mathbf{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right)$$

s'écrit en notation complexe sous la forme :

$$\text{rot } \mathbf{B}^* = \mu_0 (\mathbf{j}^* + i \omega \epsilon_0 \mathbf{E}^*)$$

Utilisant l'expression de  $\mathbf{j}^*$  précédente, on obtient :

$$\text{rot } \mathbf{B}^* = i \omega \mu_0 \left( \epsilon_0 - \frac{n e^2}{m \omega^2} \right) \mathbf{E}^*$$

Dans un milieu diélectrique de permittivité  $\epsilon$ , on aurait :

$$\text{rot } \mathbf{B}^* = i \omega \mu_0 \epsilon \mathbf{E}^*$$

En identifiant, on obtient l'expression de  $\epsilon$  :

$$\epsilon = \epsilon_0 - \frac{n e^2}{m \omega^2}$$

soit, compte tenu de l'expression de  $\omega_p$  :

$$\epsilon = \epsilon_0 \left( 1 - \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \right)$$

III.2. c) On rappelle que les équations de Maxwell que l'on peut écrire sous la forme suivante :

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}^* = 0$$

$$-i \mathbf{k} \wedge \mathbf{B}^* = i \varepsilon \mu_0 \omega \mathbf{E}^*$$

$$-i \mathbf{k} \wedge \mathbf{E}^* = -i \omega \mathbf{B}^*$$

entraînent :

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \wedge (\mathbf{k} \wedge \mathbf{E}^*) &= (\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}^*) \mathbf{k} - k^2 \mathbf{E}^* \\ &= -\varepsilon \mu_0 \omega^2 \mathbf{E}^* \end{aligned}$$

puis :

$$k^2 = \varepsilon \mu_0 \omega^2.$$

Cette relation entre  $\omega$  et  $k$  est la relation de dispersion des ondes électromagnétiques dans le milieu diélectrique de permittivité  $\varepsilon$ . Ici  $\varepsilon$  dépend de  $\omega$  et, compte tenu de la relation précédente, la relation de dispersion s'écrit :

$$k^2 = \varepsilon_0 \mu_0 (\omega^2 - \omega_p^2)$$

soit encore :

$$c^2 k^2 = \omega^2 - \omega_p^2$$

Pour les fréquences plus grandes que la fréquence de plasma, cette équation admet une solution réelle en  $k$  donnée par la courbe de la fig. 5.

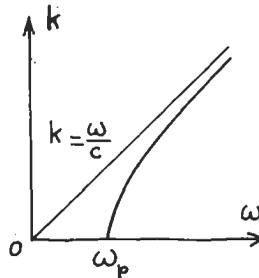


Fig. 5

Pour  $\omega \gg \omega_p$ , on retrouve l'équation de dispersion dans le vide  $\omega = ck$ .

Pour les fréquences plus faibles que la fréquence de plasma, l'équation n'admet qu'une solution imaginaire pure en  $k$ , ce qui correspond à un champ électrique qui s'amortit (onde « évanescente ») sur une certaine distance  $\delta$  [voir III.2. e)]. La fréquence de plasma constitue donc une fréquence de coupure au-dessous de laquelle les ondes électromagnétiques ne peuvent pas se propager sur de longues distances dans le plasma.

III.2. d) Pour  $\omega > \omega_p$ , l'onde se propage sans atténuation. Le plasma constitue un milieu dispersif pour la propagation

de l'onde. La vitesse de groupe  $v_g$  et la vitesse de phase  $v_\varphi$  sont données par :

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = c \sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2}; \quad v_\varphi = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{\sqrt{1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2}}$$

On remarque que  $v_\varphi v_g = c^2$ .

La vitesse de groupe  $v_g$  qui représente la vitesse de propagation de l'énergie est toujours inférieure à la vitesse de la lumière.

III.2. e)  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$  sont en général de la forme :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp i(\omega t - kx).$$

Pour  $\omega < \omega_p$ ,  $k$  est imaginaire pur,  $k = ik''$ , ce qui conduit à :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp i\omega t \exp k''x$$

avec :

$$k'' = \pm \frac{1}{c} \sqrt{\omega_p^2 - \omega^2}.$$

Le choix du signe est ici un problème délicat. Lorsqu'une onde se propage en s'amortissant, le choix du signe est fixé par le fait que l'onde doit s'atténuer dans le sens de propagation (c'est-à-dire  $k'' < 0$  si le sens de propagation est vers les  $x$  positifs). Or, ici il n'y a *pas de propagation* (la partie réelle de  $k$  est strictement nulle). Le choix dépend des conditions aux limites. Dans le cas simple d'une surface de séparation vide-plasma indéfinie perpendiculaire à  $Ox$  où une onde incidente se propage dans le vide vers les  $x$  positifs, il y a réflexion totale de l'onde dans le vide et les conditions aux limites imposent que dans le plasma, le champ électrique soit de la forme :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t) \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right)$$

avec :

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{\omega_p^2 - \omega^2}}.$$

Sur une longueur  $\delta$ , les amplitudes de  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$  sont divisées par un facteur  $e$ .

III.3. a) L'équation de la dynamique écrite en III.2. b) est remplacée par :

$$-e \mathbf{E} - \alpha m \frac{\partial \vec{\xi}}{\partial t} = m \frac{\partial^2 \vec{\xi}}{\partial t^2}$$

soit :

$$-e \mathbf{E}^* - \alpha m v^* = i \omega m v^*$$

$$v^* = \frac{i e}{m(\omega - i \alpha)} \mathbf{E}^*$$

En reprenant le raisonnement de III.2° b), on obtient :

$$j^* = - \frac{i n e^2}{m(\omega - i \alpha)} \mathbf{E}^*$$

puis :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{n e^2}{m \omega (\omega - i \alpha)} = \varepsilon_0 \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega (\omega - i \alpha)} \right)$$

Soit en distinguant partie réelle  $\varepsilon_0 \varepsilon_r$  et partie imaginaire  $\varepsilon_0 \varepsilon_m$  de  $\varepsilon$  :

$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \alpha^2}$	$\varepsilon_{im} = 1 - \frac{\alpha \omega_p^2}{\omega (\omega^2 + \alpha^2)}$
--	---

III.3. b) On a encore  $k^2 = \varepsilon \mu_0 \omega^2$ , soit :

$$c^2 k^2 = \omega^2 - \frac{\omega}{\omega - i \alpha} \omega_p^2$$

Dans le cas d'un plasma à faibles pertes en basse fréquence, c'est-à-dire pour  $\omega \ll \alpha \ll \omega_p$ , on développera l'expression précédente de la façon suivante :

$$c^2 k^2 \sim -i \frac{\omega_p^2 \omega}{\alpha} \left[ 1 - i \frac{\omega}{\alpha} + \dots \right] + \omega^2$$

$$c^2 k^2 \sim -i \frac{\omega_p^2 \omega}{\alpha} \left[ 1 - i \frac{\omega}{\alpha} + \dots + i \frac{\omega \alpha}{\omega_p^2} \right]$$

on remarque bien que :

$$\frac{\omega}{\alpha} \ll 1 \quad \text{et} \quad \frac{\omega \alpha}{\omega_p^2} \ll 1.$$

On aura donc :

$$c k \sim \frac{1-i}{\sqrt{2}} \omega_p \sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} \left[ 1 - \frac{1}{2} i \frac{\omega}{\alpha} + \dots + \frac{1}{2} i \frac{\omega \alpha}{\omega^2_p} + \dots \right]$$

soit :

$$\delta = \sqrt{2} \frac{c}{\omega_p} \sqrt{\frac{\alpha}{\omega}}$$

Dans ce cas, la longueur de pénétration varie comme l'inverse de la racine carrée de la fréquence

Cependant, il ne s'agit pas d'une onde évanescente cette fois. La présence d'un terme de frottement non nul ( $\alpha \neq 0$ ) entraîne l'existence d'une propagation amortie dans le plasma. L'onde est de la forme :

$$E = E_0 \exp -\frac{x}{\delta} \exp i(\omega t - k' x)$$

avec :

$$k' = \frac{1}{\delta} = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\omega_p}{\alpha} \sqrt{\frac{\omega}{\alpha}}$$

(le choix du signe pour  $k''$  ne pose cette fois aucun problème).

Il y a donc absorption partielle de l'onde par le plasma. L'absorption est d'autant plus importante que  $\alpha$  est grand.

#### Remarque.

Dans cette limite de basse fréquence, on a  $\mathbf{j}^* = \frac{n e^2}{m \alpha} \mathbf{E}^*$  ; on peut donc exprimer la conductivité du métal  $\sigma$  en fonction de  $\alpha$

par :  $\sigma = \frac{n e^2}{m \alpha}$ . On obtient alors :

$$\delta = \frac{c}{\omega_p} \sqrt{\frac{2 n e^2}{m \omega \sigma}} = \sqrt{\frac{1}{\mu_0 \omega \sigma}}$$

on retrouve l'expression de la « profondeur de peau ».

Dans le cas d'un plasma à faibles pertes en très hautes fréquences, c'est-à-dire pour  $\alpha \ll \omega_p \ll \omega$ , on développera de la façon suivante :

$$c^2 k^2 \simeq \omega^2 - \omega_p^2 \left[ 1 + \frac{i \alpha}{\omega} + \dots \right] \simeq \omega^2 \left[ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} - \frac{i \alpha \omega_p^2}{\omega^3} + \dots \right]$$

$$c k \simeq \omega \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} - \frac{i \alpha \omega_p^2}{2 \omega^3} + \dots \right]$$

$$\delta = \frac{2 c \omega^2}{\alpha \omega_p^2}$$

la pénétration augmente comme le carré de la fréquence.

**Remarque.**

Pour bien comprendre la différence entre les deux cas limites précédents, il peut être utile de comparer la longueur de péné-

tration à la longueur d'onde dans le vide :  $\lambda_v = 2\pi \frac{c}{\omega}$ .

— Dans le premier cas, on a :

$$\frac{\delta}{\lambda_v} = \frac{\sqrt{2}}{2\pi} \frac{\omega}{\omega_p} \sqrt{\frac{\alpha}{\omega}} = \frac{\sqrt{2}}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{\omega_p} \frac{\omega}{\omega_p}} \ll 1,$$

le milieu est « opaque » à très basse fréquence.

— Dans le deuxième cas, on a  $\frac{\delta}{\lambda_v} = \frac{1}{\pi} \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^2 \frac{\omega}{\alpha} \gg 1,$

le milieu est « transparent » à très haute fréquence.

III.4. Nous donnons ici deux exemples typiques :

- La propagation des ondes dans l'ionosphère. L'ionosphère (située entre 200 et 400 km d'altitude) est constituée de molécules d'air ( $N_2 + O_2$ ) ionisés. Cette ionisation est due à l'effet de la lumière ultraviolette émise par le soleil. La densité électronique de ce plasma est donc plus forte pendant le jour où elle vaut à peu près  $10^{12}$  à  $10^{13} \text{ m}^{-3}$ . La fréquence de plasma correspondante, estimée au moyen de la formule établie en III.1. b) vaut alors 10 à 30 MHz. Les ondes électromagnétiques de fréquences inférieures, telles que les ondes radio usuelles, ne peuvent donc se propager dans l'ionosphère. Les ondes radio émises depuis la surface de la Terre sont réfléchies par l'ionosphère et renvoyées vers la Terre. Cette propriété est utilisée pour la communication entre bateaux pour qui l'onde directe serait gênée par la rotondité de la Terre. Cela explique aussi pourquoi on utilise des fréquences plus élevées que  $\omega_p$  telles les ondes décimétriques (ondes radar), pour communiquer avec des satellites situés au-dessus de l'ionosphère.
- La propagation des ondes dans un métal. Un métal est constitué d'électrons libres et d'autant d'ions positifs fixes. Le métal

constitue donc un plasma dont la densité électronique vaut de l'ordre de  $10^{28} \text{ m}^{-3}$ . La fréquence du plasma est de l'ordre de  $10^{16} \text{ Hz}$ . Pour toutes les fréquences inférieures, en particulier pour toutes les ondes visibles, le métal sera réfléchissant (éclat métallique) alors que pour les fréquences supérieures, ultraviolet lointain et rayons X, le métal devient transparent (voir le tableau en Annexe).

#### Remarque.

Le raisonnement précédent n'est valable que s'il y a peu de pertes, c'est-à-dire si  $\alpha \ll \omega_p$ . C'est le cas des bons métaux où la conductivité est forte. Par exemple pour l'argent  $\alpha \approx 10^{13} \text{ Hz}$ . Dans le cas du graphite, qui est un mauvais conducteur,  $\omega_p$  et  $\alpha$  sont de même ordre de grandeur ( $\sim 10^{16} \text{ Hz}$ ). Il y a alors un important domaine de fréquence, comprenant le visible, où le milieu est bien absorbant. Ceci explique, en première approximation, pourquoi le graphite ne possède pas l'éclat métallique.

#### TROISIÈME PARTIE

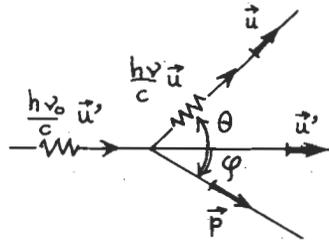


Fig. 6

IV.1. a) En considérant le système (électron + photon) avant et après le choc, les grandeurs conservées sont :

- l'énergie totale,
- la quantité de mouvement vectorielle totale.

On se rappelle que pour un électron dont le module de la quantité de mouvement vaut  $p$ , l'énergie totale est donnée par :

$$E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}.$$

#### Remarque.

Il est intéressant de remarquer que cette équation entraîne la relation de dispersion suivante pour les ondes associées, en utilisant  $E = \hbar\omega$ ,  $p = \hbar k$  :

$$c^2 k^2 = \omega^2 - \frac{m^2 c^4}{\hbar^2}.$$

Cette relation a la même forme que l'équation de dispersion des ondes électromagnétiques dans un plasma, établie en III.2. c).

Avant le choc, l'électron est au repos ( $p = 0$ ) et son énergie est sa seule énergie de masse  $mc^2$ , après le choc son énergie vaut  $\sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$  où  $p$  désigne le module de sa quantité de mouvement après le choc.

D'autre part, on rappelle que pour un photon, de masse au repos nulle, l'expression précédente se réduit à  $E = pc$ . L'énergie du photon étant liée à la fréquence de l'onde associée par  $E = h\omega = hv$  où  $v = 2\pi/\lambda$ , l'énergie et le module de la quan-

tité de mouvement du photon sont  $h\nu_0, \frac{h\nu_0}{c}$  avant le choc,  $hv, \frac{hv}{c}$  après le choc.

Les lois de conservation se traduisent donc par les équations suivantes :

— pour l'énergie :

$$mc^2 + h\nu_0 = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} + hv \quad (1)$$

— pour la quantité de mouvement :

$$\frac{h\nu_0}{c^2} \mathbf{u}' = \frac{hv}{c} \mathbf{u} + \mathbf{p}.$$

En s'aidant de la fig. 6 et en projetant cette expression vectorielle sur un axe perpendiculaire à  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{u}'$ , on démontre que  $\mathbf{p}$  est dans le plan défini par  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{u}'$ . En projetant sur  $\mathbf{u}'$ , on trouve :

$$\frac{h\nu_0}{c} = \frac{hv}{c} \cos \vartheta + p \cos \varphi. \quad (2)$$

En projetant sur un axe perpendiculaire à  $\mathbf{u}'$  dans le plan  $\mathbf{u}, \mathbf{u}'$ , on trouve :

$$0 = \frac{hv}{c} \sin \vartheta + p \sin \varphi. \quad (3)$$

Cette dernière relation algébrique montre que  $\varphi$  et  $\vartheta$  sont de signes contraires.

IV.1. b) Le quadrivecteur impulsion-énergie noté

$Q = \begin{bmatrix} \mathbf{p} \\ i \frac{E}{c} \end{bmatrix}$  est donné pour l'électron et le photon respective-

ment avant et après le choc par :

$$Q_{e, o} = \begin{bmatrix} 0 \\ i m c \end{bmatrix} \quad Q_{ph, o} = \begin{bmatrix} \frac{h\nu_o}{c} \mathbf{u}' \\ i \frac{h\nu_o}{c} \end{bmatrix}$$

$$Q_e = \begin{bmatrix} \mathbf{p} \\ i \sqrt{m^2 c^2 + p^2} \end{bmatrix} \quad Q_{ph} = \begin{bmatrix} \frac{h\nu}{c} \mathbf{u} \\ i \frac{h\nu}{c} \end{bmatrix}$$

Les équations de conservation s'expriment par la relation entre quadrivecteur :

$$Q_{e, o} + Q_{ph, o} = Q_e + Q_{ph}$$

D'autres relations équivalentes peuvent être également obtenues en faisant passer tout ou partie d'un membre dans l'autre.

Par exemple :  $Q_e = Q_{e, o} + Q_{ph, o} - Q_{ph}$

A chaque relation entre quadrivecteurs, on peut associer l'expression d'un invariant en écrivant que le carré de la norme du premier membre est égal au carré de la norme du second membre, ainsi pour la dernière relation écrite, on obtient :

$$-m^2 c^2 = \left[ \frac{h\nu}{c} \mathbf{u} - \frac{h\nu_o}{c} \mathbf{u}' \right]^2 - \left[ m c + \frac{h}{c} (\nu_o - \nu) \right]^2 \quad (4)$$

IV. 1. c) En éliminant  $\varphi$  entre (2) et (3), on obtient :

$$p^2 = \frac{h^2 \nu_o^2}{c^2} + \frac{h^2 \nu^2}{c^2} - \frac{2 h^2 \nu \nu_o}{c^2} \cos \vartheta.$$

On élimine  $p$  en reportant cette expression dans (1) :

$$m^2 c^4 + h^2 \nu_o^2 + h^2 \nu^2 - 2 h^2 \nu \nu_o \cos \vartheta = [ h (\nu_o - \nu) + m c^2 ]^2$$

soit :

$$h^2 \nu_o \nu (1 - \cos \vartheta) = h m c^2 (\nu_o - \nu).$$

On remarque que cette expression aurait pu être obtenue directement à partir de (4). Passant aux longueurs d'ondes  $\lambda = c/\nu$ ,  $\lambda_o = c/\nu_o$ , on obtient :

$$\lambda - \lambda_o = \frac{h}{m c} (1 - \cos \vartheta)$$

équation que l'on écrit sous la forme :

$$\lambda - \lambda_o = \Lambda (1 - \cos \vartheta)$$

avec  $\Lambda = \frac{h}{m c}$  (longueur d'onde de Compton).

$\lambda - \lambda_0$  varie entre 0 pour  $\vartheta = 0$  et

$$(\lambda - \lambda_0)_m = 2 \Lambda = \frac{2 h}{m c} \text{ pour } \vartheta = \pi$$

(rétrodiffusion du photon).

On observera effectivement l'effet Compton si la variation de longueur d'onde  $\lambda - \lambda_0$  est une fraction « mesurable »  $\varepsilon$  de la longueur d'onde du photon incident  $\lambda_0$  c'est-à-dire si :

$$\lambda - \lambda_0 \lesssim \lambda_0 \varepsilon$$

soit pour :

$$\lambda_0 \lesssim \frac{\Lambda}{\varepsilon}.$$

En prenant pour  $\varepsilon$  une valeur « raisonnable »  $10^{-2}$  ou  $10^{-3}$  et pour  $\Lambda$  la valeur numérique de la question suivante ( $\sim 5 \cdot 10^{-12}$  m), on observera l'effet Compton pour :

$$\lambda_0 \lesssim 5 \text{ à } 50 \text{ \AA}.$$

Ce domaine comprend les rayons X ainsi, évidemment, que les rayonnements plus énergétiques tels les rayons  $\gamma$  (voir le tableau d'ordres de grandeurs donné à la fin de ce corrigé).

$$\text{IV. 2. } \Lambda = \frac{h}{m c} = 2,42 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 0,0242 \text{ \AA}$$

cette longueur d'onde se situe entre le domaine des rayons X ( $\lambda \sim 5 \text{ \AA}$ ) et celui des rayons  $\gamma$  ( $\lambda \sim 10^{-15}$  m).

L'énergie cinétique de l'électron diffusé  $E_c$  est donnée par :

$$E_c = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} - m c^2$$

soit, compte tenu de la conservation de l'énergie [équation (1)] :

$$E_c = h(\nu_0 - \nu) = hc \left[ \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right] = h\nu_0 \left[ 1 - \frac{\lambda_0}{\lambda} \right]$$

En tirant  $\lambda$  de l'expression  $\lambda - \lambda_0 = \Lambda (1 - \cos \vartheta)$ , on obtient :

$$\frac{E_c}{h\nu_0} = \frac{\Lambda (1 - \cos \vartheta)}{\lambda_0 + \Lambda (1 - \cos \vartheta)}.$$

Ce rapport devient notable pour  $\lambda_0 \lesssim \Lambda$  c'est-à-dire pour les photons  $\gamma$ . Pour les rayons X ce rapport reste faible, de l'ordre du pour cent.

IV.3. S'il était possible que le photon soit complètement absorbé par l'électron, les équations de conservation s'écriraient :

$$h\nu_0 + m c^2 = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$$

$$\frac{h\nu_0}{c} = p$$

ce système est incompatible. Il est donc nécessaire qu'il y ait au moins un photon réémis.

**Remarque.**

On peut retrouver ce résultat sans calcul en considérant un observateur au repos par rapport à l'électron après le choc. Pour cet observateur, le photon a perdu de l'énergie puisqu'il a été absorbé, l'électron ne peut également avoir perdu que de l'énergie cinétique puisqu'il est maintenant au repos. Le système électron-photon a donc, pour cet observateur, perdu de l'énergie au cours du choc, ce qui est contraire au principe de conservation de l'énergie. Ce raisonnement ne tient que parce que l'électron n'a pas changé de « nature ». On pourrait envisager une absorption simultanée de l'électron et du photon avec création d'une autre particule.

Dans le cas de l'effet photoélectrique, le raisonnement est différent car, l'électron avant le choc, n'est pas un électron libre, mais un électron lié tel un électron d'un métal par exemple. Même si l'on peut toujours négliger son énergie cinétique avant le choc, on ne peut, par contre, négliger son énergie potentielle de liaison négative  $-W_0$  qui peut être grande en valeur absolue. La conservation d'énergie s'écrit alors :

$$h\nu_0 + m c^2 - W_0 = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$$

D'autre part, l'équation de conservation du moment cinétique, telle qu'elle a été écrite précédemment, n'a plus aucun sens ici car il faudrait tenir compte des forces internes au système métallique, c'est-à-dire de la qualité de mouvement de l'électron dans le métal. En fait, dans l'effet photoélectrique, les vitesses d'électrons arrachés au métal ont *a priori* toutes les directions possibles (seuls les électrons ayant leurs vitesses dans la direction du champ électrique appliqué sont alors accélérés vers l'anode).

IV.4. Lorsqu'on réalise une expérience d'effet Compton en faisant interagir les photons d'un rayonnement électromagnétique avec les électrons faiblement liés d'un atome on observera, en plus de l'effet Compton, un phénomène de diffusion directe, sans changement de longueur d'onde, la diffusion « Rayleigh », que l'on peut expliquer « classiquement » de la façon suivante : l'électron, soumis au champ électrique de l'onde se met à osciller à la fréquence

de l'onde incidente, et tel une petite antenne il va diffuser, dans toutes les directions, une onde électromagnétique de même fréquence. Si les électrons sont liés à des atomes répartis de façon périodique dans l'espace, c'est-à-dire si l'expérience est réalisée sur les électrons faiblement liés d'un solide cristallin, il y a lieu de tenir compte de la cohérence de phase entre les ondes diffusées par les électrons liés à chaque atome. La diffusion Rayleigh donne alors lieu à un phénomène de diffusion sélective dans l'espace, ou diffraction, pour lequel l'intensité réémise est maximum dans certaines directions privilégiées par simple effet d'interférence constructive entre les ondes diffusées par les différents atomes. Lorsqu'on réalise une expérience de diffraction des rayons X par les cristaux, c'est en général ce phénomène que l'on désire mettre en évidence. La diffusion Compton devient alors un phénomène parasite qui contribue au fond continu sur lequel se détachent les pics de diffraction.

---

#### ANNEXE I

##### Données concernant les masses du proton, du neutron et du noyau de deutérium (deutéron)

Les unités généralement utilisées sont :

— soit l'unité de masse atomique (u. m. a) qui vaut  $1/12^e$  exactement de la masse de l'atome de carbone 12, soit  $1,66042 \cdot 10^{-27}$  kg ;

— soit les multiples de l'électron-volt correspondant à l'énergie de masse  $mc^2$  ( $1 \text{ MeV} = 10^{+6} \text{ eV}$  ;  $1 \text{ GeV} = 10^{+9} \text{ eV}$ ) ;

$$\begin{aligned} \text{masse du proton } m_p &= 1,007275 \text{ u. m. a.,} \\ &= 0,9382 \text{ GeV,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{masse du neutron } m_n &= 1,008600 \text{ u. m. a.,} \\ &= 0,9395 \text{ GeV,} \end{aligned}$$

$$\text{masse du deutérion } M_D = 2,0130 \text{ u. m. a.,}$$

$$\text{d'où : } \frac{M_D}{m_p} = 1,9985.$$

Remarquons que :

—  $m_n > m_p$ , ce qui correspond au fait que le neutron se désintègre spontanément en proton + électron,

—  $M_D < m_p + m_n$ , ce qui est dû à l'énergie de liaison proton-neutron qui est négative puisque le deutérium est un état lié.

---

## ANNEXE II

**Tableau donnant des ordres de grandeur utiles  
concernant le rayonnement électromagnétique**

$\lambda$ (m)	$\sim 10^{-15}$ (Fermi)	$\sim 5 \cdot 10^{-10}$ (5 Angström)	$\sim 5 \cdot 10^{-7}$ (0,5 microns)	$\sim 10^{-2}$ (cm)	$\sim 10^3$ (km)
rayonnement	$\gamma$	X	UV, visible, IR	ondes centi- métriques	ondes radio
$\nu$ (Hz)	$\sim 3 \cdot 10^{23}$	$\sim 10^{18}$	$\sim 10^{15}$	$\sim 3 \cdot 10^{10}$	$\sim 3 \cdot 10^{-5}$ basses fréquences
E (eV)	GeV	$\sim 5$ keV	$\sim 5$ eV	$\sim 10^{-4}$ eV	$\sim 10^{-9}$ eV

R. JULLIEN, A.-M. QUITTET.

# CAPES

SESSION DE 1981

**Option physique et chimie**

**COMPOSITION DE CHIMIE**

(Durée : 4 heures)

*Le sujet proposé comprend quatre parties totalement indépendantes. Les valeurs numériques nécessaires sont rassemblées dans un tableau préliminaire.*

*Aucun long développement n'est demandé. Il est conseillé de répondre de façon concise aux questions posées.*

*Les valeurs numériques seront données avec une précision compatible avec la validité des hypothèses menant à ces données.*

### DONNÉES NUMÉRIQUES

Distances interatomiques : C — C dans le graphite = 1,42 Å,

C — C dans le diamant = 1,54 Å.

Distances entre plans d'empilement dans le graphite = 3,355 Å.

Abondances relatives des éléments :  $^{12}\text{C}$  : 0,98892 ;  $^{13}\text{C}$  : 0,01108,

$^1\text{H}$  : 0,99984 ;  $^2\text{H}$  : 0,00016.

Référence des masses atomiques :  $^{12}\text{C}$  = 12,0000.

Période radioactive du carbone 14 : 5 568 ans.

Données thermodynamiques :  $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

	$\Delta H_f^\circ$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (JK <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )
C (graphite) .....	0,00	5,696
C (diamant) .....	1,90	2,427
CO .....	— 110,57	197,95
CO <sub>2</sub> .....	— 393,65	213,71
O <sub>2</sub> .....	0,00	205,10
H <sub>2</sub> .....	0,00	130,63
H <sub>2</sub> O (gaz) .....	— 241,92	188,77
CH <sub>4</sub> .....	— 74,88	186,25
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .....	52,49	219,53
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .....	— 84,71	229,57

Constante d'équilibre de dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau :

$$k = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol. Pa}^{-1}.$$

Produits de solubilité :  $P_s(\text{CaCO}_3) = 10^{-8,3} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ .

Constantes d'acidité :

$$a) \text{ Du dioxyde de carbone : } (\text{CO}_2\text{aq}/\text{HCO}_3^-) p k_1 = 6,35, \\ (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) p k_2 = 10,2.$$

b) De l'acide Ethylène Diamine Tétra Acétique (en abrégé E.D.T.A. noté  $\text{H}_4\text{Y}$ ) :

$$(\text{H}_4\text{Y}/\text{H}_3\text{Y}^-) p k_1 = 2,0, \\ (\text{H}_3\text{Y}^-/\text{H}_2\text{Y}^{2-}) p k_2 = 2,7, \\ (\text{H}_2\text{Y}^{2-}/\text{HY}^{3-}) p k_3 = 6,2, \\ (\text{HY}^{3-}/\text{Y}^{4-}) p k_4 = 10,3.$$

Constantes de stabilité des complexes :



#### A. GÉNÉRALITÉS SUR LE CARBONE ET SES COMPOSÉS (sur 23 points)

1. D'après l'état électronique fondamental du carbone, quelle(s) valence(s) peut-on prévoir pour le carbone dans la plupart de ses composés ?

Justifier la formation d'une molécule stable  $\text{CH}_4$ , alors que le carbène  $\text{CH}_2$  n'est pas stable.

2. Faire un schéma montrant clairement l'empilement des atomes dans le graphite. Justifier cette structure. Quelles propriétés intéressantes du graphite utilise-t-on industriellement ?

3. Calculer la masse volumique du graphite (on prendra  $C = 12,00$  pour cette question). Pourquoi peut-on avoir des écarts notables selon les échantillons ? Préciser la préparation industrielle du graphite.

4. a) Décrire la maille du carbone diamant. Quelle propriété du carbone est mise en évidence dans cette structure ?

Citer des corps purs cristallisant dans le même système cristallographique que celui du diamant.

Quelle remarque peut-on faire sur ces composés ?

b) Etudier et comparer, sommairement, la conduction électrique du silicium et du carbone. Application ?

5. a) Définir et calculer la masse atomique relative  $A_r$  de l'élément carbone.

b) En négligeant l'isotopie de l'hydrogène (le justifier), quelles sont les abondances relatives des molécules possibles pour l'éthane ?

c) Exercice : datation au carbone 14.

Un échantillon de carbone fossile est brûlé totalement en dioxyde de carbone.

Un compteur de désintégration de volume 1,7 litre est rempli sous la pression de 2 atm à 298 K.

Le dioxyde de carbone de l'atmosphère contient du carbone 14 obtenu par action des rayons cosmiques sur l'azote atmosphérique, les végétaux et animaux vivants sont en équilibre isotopique avec l'atmosphère et on admet que la proportion de  $^{14}\text{C}$  présente dans l'atmosphère est constante depuis au moins cent mille ans. Le compteur rempli avec un échantillon de carbone récent (moins d'un an) donne 46 800 désintégrations pour un comptage durant vingt-quatre heures. Avec un échantillon fossile, le même compteur donne 7 550 désintégrations pour vingt-quatre heures.

a) Ecrire la réaction d'émission  $\beta^-$  par le carbone 14.

$\beta$ ) En admettant que toutes les désintégrations sont comptées et que le bruit de fond est négligeable, calculer l'âge de l'échantillon.

$\gamma$ ) Le bruit de fond correspond en moyenne à 1,8 désintégration par minute. Corriger l'âge de l'échantillon. Quelles sont les causes du bruit de fond ?

$\delta$ ) De quelle masse de carbone fossile doit-on disposer pour remplir le compteur ?

6. Décrire et justifier la structure des espèces chimiques :  $\text{CO}_2$ ;  $\text{CH}_4$ ;  $\text{H}_2\text{CO}$ ;  $\text{CH}_3^-$ ;  $\text{CH}_3^+$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{HCO NH}_2$ .

7. En quoi la théorie électronique d'hybridation et de couplage des orbitales permet-elle d'expliquer la géométrie des molécules d'éthylène et d'acétylène ?

## B. STABILITÉ THERMODYNAMIQUE DES COMPOSÉS DU CARBONE (sur 23 points)

1. a) Calculer l'enthalpie molaire de combustion du carbone diamant.

b) Quelle est la variété de carbone stable à 298 K, sous 1 atm ? Justifier l'état de référence du carbone solide choisi dans le tableau de valeurs numériques.

Peut-il exister à 298 K une infime fraction de diamant EN ÉQUILIBRE avec le carbone graphite ?

c) Le volume molaire du diamant est  $V_g = 5,31 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Le volume molaire du graphite est  $V_d = 3,416 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Sous quelle pression minimale doit-on opérer à 298 K pour rendre possible la formation du carbone diamant ?

d) Dans quelles conditions devra-t-on opérer pratiquement pour obtenir du carbone diamant synthétique ?

Le carbone diamant existe et est apparemment stable : pourquoi ? La préparation du carbone diamant présente-t-elle un intérêt ?

2. Préparation du gaz de synthèse (mélange en proportions variables de monoxyde de carbone et d'hydrogène) :

a) On considère la réaction qui, à partir de méthane et d'eau, permet la préparation d'un mélange de synthèse.

$\alpha$ ) On admet que pour cette réaction :  $\Delta G^\circ = A + BT$ , où A et B sont des constantes.

Quelles hypothèses doit-on faire pour obtenir une telle formule ? Calculez A et B.

β) Définir et calculer la température d'inversion de l'équilibre chimique envisagé. Commenter cette définition et la valeur numérique trouvée.

γ) La réaction est effectuée avec un mélange initial équimolaire de méthane et d'eau, maintenu à 1100 K sous  $P = 1$  atm. Déterminer la composition du mélange à l'équilibre. Dans quelles conditions devra-t-on se placer pratiquement pour préparer le mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, mélange exempt de méthane et d'eau ?

b) En supposant les variations d'enthalpie et d'entropie indépendantes de T, tracer sommairement le diagramme d'Ellingham [c'est-à-dire tracer la courbe  $\Delta G^\circ(T) = f(T)$ ] pour les couples CO/C et  $H_2O/H_2$ . En déduire les conditions de conversion du carbone en mélange de synthèse.

Calculer  $\Delta H^\circ$  pour la réaction  $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ .

La réaction se réalise en faisant passer un mélange gazeux d'air et d'eau sur du coke porté au rouge. Quelles proportions en volumes d'air et d'eau doit-on admettre dans le réacteur pour que la température du coke reste constante ?

(On admettra qu'à la température considérée, la réaction :



est totale. La composition de l'air sera assimilée à  $O_2 + 4 N_2$ .)

c) On se propose, à partir du mélange de synthèse, de préparer :

α) Du méthanol ;

β) Un hydrocarbure  $C_n H_{2n+2}$  ou un mélange d'hydrocarbures. Ecrire la réaction générale correspondante.

Indiquer le catalyseur.

Préciser une étape très probable de la catalyse faisant intervenir les propriétés « complexantes » du monoxyde de carbone.

γ) Peut-on obtenir sélectivement du méthane ?

### C. ETUDE DES SOLUTIONS AQUEUSES DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE (sur 14 points)

1. Une eau distillée se sature en dioxyde de carbone au cours de la distillation. L'air ambiant est supposé contenir une fraction molaire  $5 \cdot 10^{-4}$  en dioxyde de carbone.

a) Calculer la concentration molaire volumique en  $CO_2$  dissous (on prendra 1 atm =  $10^5$  Pa).

b) Calculer le pH de la solution à 0,1 unité pH près. Justifier les approximations si nécessaire.

b) Quelle concentration molaire en ions calcium doit-on réaliser dans cette eau distillée pour qu'il y ait précipitation du carbonate de calcium ?

Comment pourrait-on obtenir ce précipité ?

Comment le redissoudre ?

2. Les eaux naturelles contiennent des ions alcalinoterreux, principalement calcium et magnésium en proportions variables.

a) Pourquoi appelle-t-on dures les eaux contenant une quantité importante de ces ions ? Quelle méthode de dosage est alors applicable ?

b) Une méthode de dosage utilise l'E.D.T.A. ( $H_4Y$ ) en présence d'un indicateur coloré en milieu tampon  $pH = 10$ .

α) Quelle est la formule de l'E.D.T.A. ? Sous quelle forme est-il complexant ?

Les ions calcium et magnésium ne donnent pas de complexe avec les ions acétate ou avec l'ammoniac, expliquer pourquoi les complexes de ces deux ions avec l'E.D.T.A. sont stables. Justifier l'emploi du milieu tamponné  $pH = 10$ .

β) Dans le milieu de dosage, l'E.D.T.A. est ajouté sous forme de son sel disodique  $Na_2H_2Y$ . Ecrire les réactions de complexation.

Justifier sans calculs le fait que les réactions sont quasi totales.

γ) L'indicateur coloré (Noir d'Eriochrome) est bleu à  $pH = 10$ , il donne des complexes rouges avec le calcium et le magnésium, moins stables que les complexes  $CaY^{2-}$  et  $MgY^{2-}$ .

En déduire le mode opératoire du dosage.

250  $cm^3$  d'une eau minérale sont dosés par l'E.D.T.A. à 0,05 M. Le virage de l'indicateur est obtenu pour un volume  $V = 16 cm^3$  d'E.D.T.A.

Le degré hydrotimétrique d'une eau dure est égal à dix mille fois la molarité totale ( $Ca^{2+}$ ) + ( $Mg^{2+}$ ). Le procédé utilisé ici dose indistinctement les ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ .

Quel est le degré hydrotimétrique de l'eau minérale considérée ?

3. Définir la réaction de saponification. Proposer un mécanisme.

Justifier les propriétés tensioactives des savons d'après leur formule chimique générale.

On remplace actuellement les savons par des détergents comme le paradodécylsulfonate de sodium  $C_{12}H_{25}-C_6H_4-SO_3^-Na^+$ .

Le mélange d'hydrocarbures ( $C_6H_5-C_{12}H_{25}$ ) étant fourni par la pétrochimie, indiquer une méthode d'obtention du détergent. Justifier l'obtention de différents isomères sulfonés, et leur abondance respective.

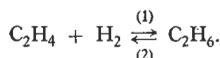
#### D. LA CHIMIE ORGANIQUE INDUSTRIELLE (sur 20 points)

1. La distillation des pétroles fournit des « coupes » de distillation qui ne correspondent pas aux besoins des utilisateurs.

Décrire les principales réactions industrielles de transformation d'hydrocarbures. Quelle est leur utilité ?

Quelles réactions interviennent ? Préciser les conditions expérimentales.

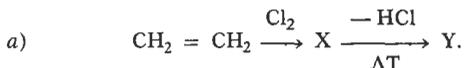
En supposant  $\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(298)$  et  $\Delta S^\circ(T) = \Delta S^\circ(298)$ , calculer la variation de l'enthalpie libre de la réaction :



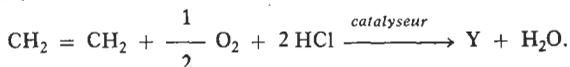
Calculer la température d'inversion de cet équilibre. Quelles conditions devra-t-on imposer pour préparer de l'éthylène ?

Généraliser cette préparation à d'autres hydrocarbures.

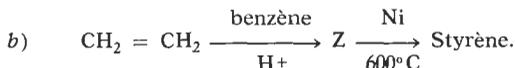
3. On se propose d'utiliser l'éthylène préparé pour obtenir d'importants produits industriels. Préciser les réactions et nommer les corps purs X, Y, Z, U, V obtenus ci-après :



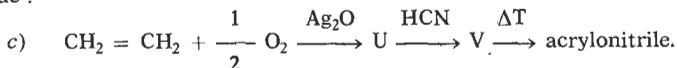
En pratique, cette réaction peut être réalisée dans les conditions suivantes :



Quels avantages présente cette méthode ? Quel équilibre de la chimie minérale fait-elle indirectement intervenir ?



Dans quelles conditions obtient-on sélectivement le produit Z mono-substitué ?



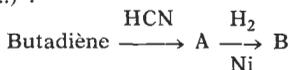
4. Le passage de  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{C} \equiv \text{N}$  à  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CO}_2-\text{CH}_3$  est réalisé en faisant agir simultanément de l'acide sulfurique et du méthanol à chaud sur l'hydroxy 3 « propionitrile ».

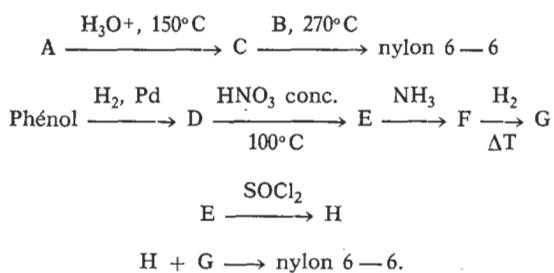
Expliquer les différentes réactions qui se produisent dans le milieu réactionnel.

5. Quels sont les utilisations du chlorure de vinyle, du styrène, de l'acrylonitrile, du méthyl acrylate de méthyle ?

6. L'oxydation du paraxylène conduit à l'acide paraphtalique. Quelle réaction donnera-t-il avec le glycol ? Pourquoi ajoute-t-on un peu de glycérol ?

7. Donner les formules et dénommer des produits A, B, ... H effectivement obtenus dans les réactions suivantes (les lettres A, B, ... H ne sont données qu'à titre indicatif et peuvent désigner le même corps : par exemple, E et C...) :





Qu'appelle-t-on nylon 6 ? Comment est-il obtenu ?

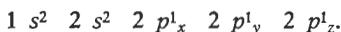
### SOLUTION

#### A. GÉNÉRALITÉS SUR LE CARBONE ET SES COMPOSÉS (sur 23 points)

1. La structure électronique du carbone dans son état fondamental est :



Il pourrait donc être divalent (comme dans CO). Cependant, la plupart de ses composés sont tétravalents, ce qui s'explique par l'intervention d'un état excité :



Cette valence 4 est privilégiée, car la formation de 4 liaisons (par exemple C—H dans le méthane) stabilise la molécule (par rapport au carbène et par rapport à l'état excité). Le méthane sera donc plus stable que le carbène.

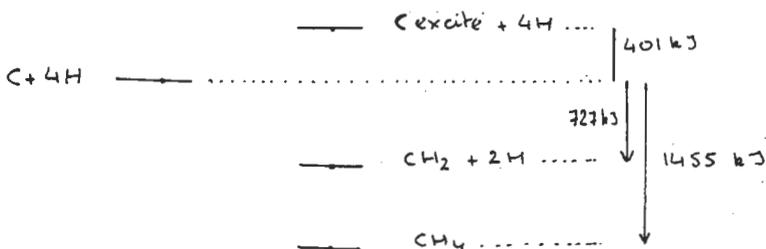


Fig. 1

2. Dans le graphite, le carbone est en hybridation  $sp^2$ , conduisant à une disposition hexagonale des atomes. L'électron  $p$  non hybridé appartient à un système d'électrons libres.

L'empilement correspond à une alternance de plans (séquence A B A B...), le plan B étant décalé du côté de l'hexagone :

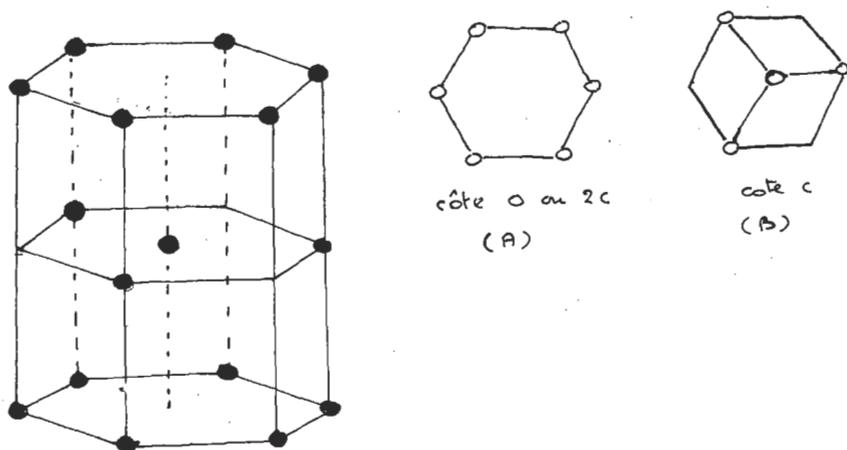


Fig. 2

**Remarque.**

Il existerait une autre structure du graphite, dans laquelle il y aurait 3 types de plans (séquence ABCABC...).

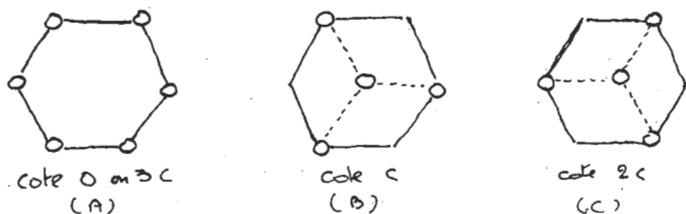


Fig. 3

Les propriétés intéressantes du graphite liées à sa structure sont la conduction électrique, la faible dureté et les clivages possibles. Il faut rappeler, de plus, que c'est un ralentisseur de neutrons.

3. Dans le prisme de hauteur  $2c$ , il y a l'équivalent de 4 atomes :

- 12 aux sommets comptant pour  $1/6^e$  chacun ;
- 3 sur les arêtes comptant pour  $1/3$  chacun ;
- 1 au centre.

Le volume du prisme est  $v = 3\sqrt{3}a^2c$ . La masse volumique sera donc :

$$\mu = \frac{4M}{NV} \quad \mu = 2270 \text{ kg.m}^{-3}.$$

**Remarques.**

— Quelle que soit la structure envisagée (plans non décalés, décalage ABA, décalage ABCAB), la masse volumique obtenue est la même.

— L'énoncé ne donnait pas la valeur du nombre d'Avogadro, mais tout futur enseignant doit en connaître la valeur, même approximative.

Les écarts entre les masses volumiques de divers échantillons sont dus soit à des inclusions (de gaz par exemple), soit à des défauts d'empilement.

On prépare le graphite en chauffant, d'abord, un mélange de coke et de brais vers  $1200^\circ\text{C}$ , sous une pression de 200 à 1500 atm.; il y a élimination des produits volatils. La graphitisation se fait par chauffage vers  $2700 - 3000^\circ\text{C}$ .

4. a) La structure cristalline du carbone diamant peut être décrite comme la superposition de deux réseaux cubiques à faces centrées, décalés de  $1/4$  de diagonale. Dans le diamant, le carbone est hybridé  $sp^3$ ; la disposition des atomes de carbone y est tétraédrique.

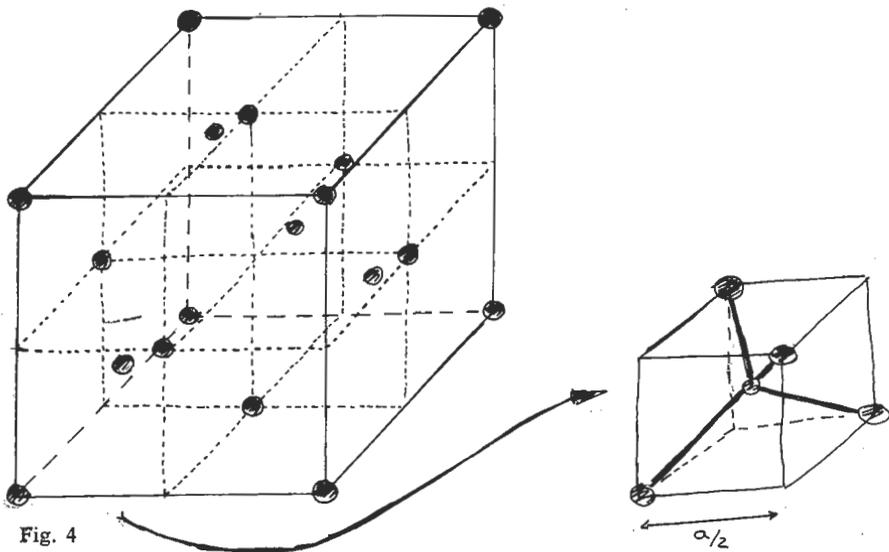


Fig. 4

Le silicium et le germanium cristallisent dans le même système que le diamant. Certains composés diatomiques (CSi, ZnS) ont une structure qui rappelle celle du diamant : un des réseaux *cfc* est occupé par une espèce d'atomes, l'autre réseau *cfc* par l'autre espèce. La coordination est toujours égale à 4 (ou à 44 pour les composés AB).

*b)* La comparaison de la conduction électrique ne peut se faire qu'entre le diamant et le silicium. Le diamant est nettement moins conducteur que le silicium : sa résistivité est de l'ordre de  $10^{12} \Omega \cdot m$  alors que celle du silicium est de l'ordre de  $10^2 \Omega \cdot m$ . Cette différence s'explique la différence d'énergie entre les bandes de valence (saturée dans les deux cas) et la bande de conduction : pour le diamant  $\Delta E = 5,3 \text{ eV}$  ; pour le silicium  $\Delta E = 1,1 \text{ eV}$ . Le passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction sera assez facile, par agitation thermique, dans le cas du silicium ; elle sera impossible dans le cas du diamant.

Les applications de la conduction du silicium sont toutes celles de l'électronique des semiconducteurs.

5. *a)* La masse atomique relative du carbone sera définie par :

$$\frac{\text{masse de N atomes de carbone}}{\text{masse de N atomes de } ^{12}\text{C}} \times 12,000.$$

Elle se calcule par  $A_r = \sum x_i A_i$ , où  $x_i$  est la proportion de l'isotope  $i$ . Ici :  $A_r = 12 \times 0,98892 + 13 \times 0,01108$  soit  $A_r = 12,011$ .

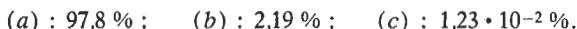
*b)* Le rapport  $n(^2\text{H})/n(^1\text{H})$  est 100 fois plus faible que le rapport  $n(^{13}\text{C})/n(^{12}\text{C})$ . On pourra donc négliger l'isotopie de l'hydrogène.

Il y a 3 molécules possibles pour l'éthane, dans cette approximation :

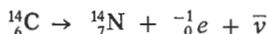


On a donc, pour les abondances relatives :

(*a*) :  $(0,98892)^2$  ; (*b*) :  $2 \cdot (0,98892) \cdot (0,01108)$  car on peut envisager aussi la molécule  $^{13}\text{C} - ^{12}\text{C}$  ; (*c*) :  $(0,01108)^2$ , soit :



*c) a)* La réaction d'émission  $\beta^-$  du  $^{14}\text{C}$  s'écrit :



(il y a émission d'un antineutrino).

6. La prévision de la structure des molécules peut se faire par la méthode VSEPR de Gillespie (cf. B.U.P. n° 591, p. 558), basée sur l'étude des répulsions entre les paires d'électrons niants

ou non liants des molécules. On peut l'utiliser pour les molécules  $AX_n$ , A étant l'atome central.

La théorie de l'hybridation des orbitales permettra d'interpréter ces structures.

Les molécules proposées ont les structures suivantes :

- (a)  $CO_2$  : molécule linéaire avec hybridation  $sp$  du carbone ;
- (b)  $CH_4$  : molécule tétraédrique avec hybridation  $sp^3$  ;
- (c)  $H_2CO$  : molécule plane, avec des liaisons à  $120^\circ$ , avec hybridation  $sp^2$  ;
- (d)  $CH_3^-$  : ion pyramidal, la paire libre occupant la quatrième direction du tétraèdre, avec hybridation  $sp^3$  ;
- (e)  $CH_3^+$  : ion plan, avec des liaisons à  $120^\circ$ , avec hybridation  $sp^2$  ;
- (f)  $CH_2Cl_2$  : molécule tétraédrique déformée, avec hybridation  $sp^3$  ;
- (g)  $HCONH_2$  : molécule dans laquelle le C est hybridé  $sp^2$  (les liaisons C—H, C—N et C=O sont à  $120^\circ$ ) et l'azote hybridé  $sp^3$  (structure pyramidale du groupe — $NH_2$ ) ; il y a, en plus, délocalisation du doublet non liant de l'azote vers le groupe carbonyle avec formation d'une structure mésomère ionisée.

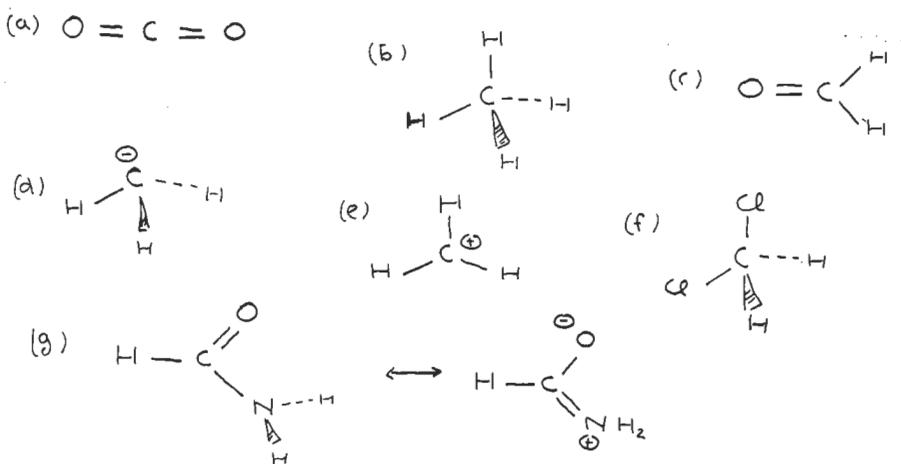


Fig. 5

7. Dans l'éthylène, l'expérience des 3 liaisons à  $120^\circ$  sur un C s'explique par une hybridation  $sp^2$  des atomes de carbone (forma-

tion de 3 orbitales atomiques hybrides identiques) la molécule sera stable si le couplage des orbitales est maximum, c'est-à-dire si les orbitales  $p_z$  non hybridées sont parallèles.

La structure de l'acétylène (linéaire) s'explique par l'hybridation  $sp$  des atomes de carbone ; de plus, les orbitales atomiques  $p_y$  et  $p_z$  non hybridées jouent le même rôle ; il y a symétrie de révolution autour de l'axe de la molécule.

### B. STABILITÉ THERMODYNAMIQUE DES COMPOSÉS DU CARBONE (sur 23 points)

1. a) Pour :  $C_d + O_2 \rightarrow CO_2$   $\Delta H = -395,55$  kJ.

b) L'enthalpie libre de formation standard du graphite, avec les références choisies, est  $\Delta G^{\circ}_f(g) = \Delta H^{\circ}_f - T\Delta S^{\circ} = -1\,697$  J.

Celle du diamant est  $\Delta G^{\circ}_f(d) = +1\,176$  J. On a donc  $\Delta G^{\circ}_f(g) < G^{\circ}_f(d)$  : le graphite est la variété stable du carbone dans les conditions standard (298 K, 1 atm).

Par convention, on prend  $\Delta H^{\circ}_f = 0$  pour la variété stable d'un corps pur dans les conditions standard, ce qui justifie le choix du tableau.

L'équilibre  $C(g) \rightleftharpoons C(d)$  est monovariant (2 phases solides). A une température donnée, il n'existe donc qu'une seule pression d'équilibre. Sous cette pression, on doit avoir  $\Delta G(298\text{ K}, P) = 0$ . Or :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G(298\text{ K}, 1\text{ atm}) = \Delta G^{\circ}_f(d) - \Delta G^{\circ}_f(g) = 2\,873\text{ J.}$$

L'état standard n'est donc pas un état d'équilibre ; thermodynamiquement, il ne peut pas y avoir de diamant en équilibre avec le graphite à 298 K, 1 atm.

c) Les valeurs données pour les volumes molaires étaient erronées : il fallait lire  $10^{-6}$  au lieu de  $10^{-3}$ .

De  $dG = -SdT + VdP$ , on en déduit qu'à T constant  $dG = VdP$ . Pour une réaction chimique :

$$d(\Delta G) = \Delta V \cdot dP = (V_d - V_g) \cdot dP.$$

En supposant que  $\Delta V$  est indépendant de la pression :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + (P - P_0)(V_d - V_g).$$

Puisqu'à l'équilibre  $\Delta G = 0$ , on a :

$$P = P_0 - \frac{\Delta G^{\circ}}{(V_d - V_g)} = 1,52 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 15\,200 \text{ atm.}$$

d) La préparation du diamant synthétique se fait par chauffage de carbone vers  $3\,000^{\circ}\text{C}$ , sous  $100\,000$  atm., en présence

de métaux (Mn, Fe, Co). Les diamants obtenus, de petite taille (0,1 carat = 0,02 g), sont impurs. Ils sont utilisés industriellement.

Le diamant est apparemment stable car la vitesse de la réaction :



est pratiquement nulle à température ordinaire (état métastable).

2. a) Soit la réaction :  $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$ .

$\alpha$ ) Pour que A et B soient des constantes, il faut supposer que  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  de la réaction sont indépendants de la température : on néglige les capacités calorifiques molaires dans les calculs.

$\beta$ ) La température d'inversion est celle pour laquelle :

$$\Delta G^\circ(T_i, 1 \text{ atm.}) = 0 \quad \text{ou} \quad K_p = 1 \text{ (pressions en atm.)}$$

Ici, on a  $T_i = 960 \text{ K}$ . C'est une valeur assez élevée ; pour avoir un équilibre fortement déplacé vers la formation d'hydrogène, il faudra se placer à une température nettement supérieure à 1000 K.

$\gamma$ ) A partir de la relation  $\Delta G^\circ + RT \log K = 0$ , on calcule  $K_p$  à 1100 K :

$$K_p = 26,7.$$

Si on appelle  $x$  le nombre de moles de CO formées à l'équilibre à partir de 1 mole de méthane, les pressions partielles sont :

$$P_{CO} = \frac{x}{2 + 2x} \quad P_{H_2} = \frac{3x}{2 + 2x} \quad P_{CH_4} = P_{H_2O} = \frac{1-x}{2 + 2x}$$

et donc  $K_p = \frac{27 x^4 P^3}{(1-x)^2 (2+2x)^2} = \frac{27}{4} \frac{x^4 P^3}{(1-x^2)^2}$ , ce qui donne  $x = 0,816$  à 1100 K.

La composition du mélange est :

$$CH_4 : 5,1 \% ; \quad H_2O : 5,1 \% ; \quad CO : 22,5 \% ; \quad H_2 : 67,4 \%$$

Pour avoir un mélange exempt de méthane et d'eau, il faut se placer à température plus élevée ou sous une pression plus basse (par exemple, si on veut n'avoir que 0,5 % de méthane et d'eau, il faut se placer à 1420 K sous 1 atm. ou à 1100 K sous  $6 \cdot 10^{-3}$  atm.).

b) On va tracer les courbes  $\Delta G^\circ = f(T)$  pour les réactions :



Le diagramme d'Ellingham a l'allure suivante :

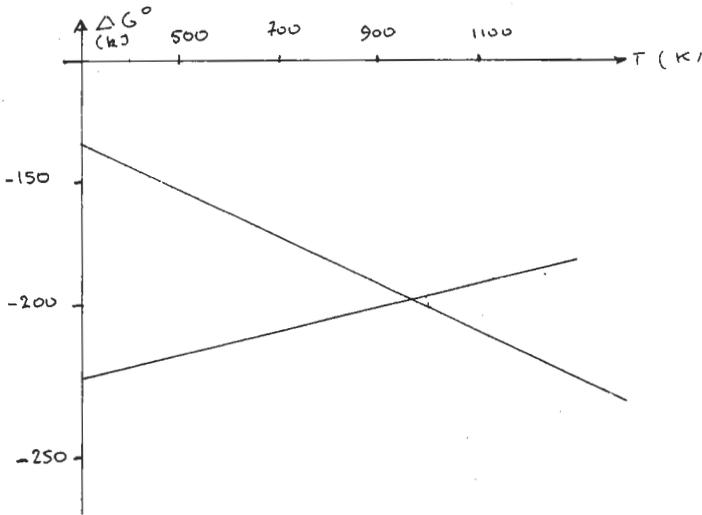


Fig. 6

Pour réaliser la réaction de conversion du carbone :



il faudra se placer à une température telle que :

$$\Delta G^\circ (\text{C}/\text{CO}) < \Delta G^\circ (\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$$

soit à une température supérieure à  $T_i = 980$  K. Elle se fait, en général, vers 1300 K (soit 1000°C).

Le passage de l'air sur le coke au rouge entraîne la formation de CO (car la réaction  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$  est totale) selon :



Il faut que cette réaction, exothermique, fournisse une quantité de chaleur égale à celle consommée dans la réaction endothermique (*supposée totale*) :



Si on utilise 1 mole d'eau, il faudra donc :

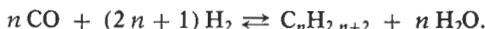
$$\frac{1}{2} \frac{\Delta H_b}{|\Delta H_a|} = 0,594 \text{ mole d'O}_2 \quad \text{et donc} \quad 2,376 \text{ moles de N}_2.$$

Il faudra donc utiliser un mélange contenant, environ, 25 % de vapeur d'eau et 75 % d'air.

c)  $\alpha$ ) Le méthanol se forme suivant  $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ .

Industriellement, on opère vers 350 - 450° C, sous une pression de 250 - 400 atm., en présence de catalyseurs à base de zinc et de chrome.

$\beta$ ) La formation des alcanes correspond à la synthèse de Fischer-Tropsch :



Il peut également se former des alcènes  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . On opère vers 250 - 300° C, sous une pression de 1 à 10 atm., avec du fer et du cobalt comme catalyseur (en lit fixe ou par circulation de catalyseur). Les résultats sont variables suivant le rapport  $\text{CO}/\text{H}_2$  et le type de catalyse. On obtient de 40 à 80 % de carbures en  $\text{C}_3 - \text{C}_{11}$  avec de 15 à 50 % d'alcènes.

$\gamma$ ) L'obtention sélective du méthane est possible suivant :



C'est la réaction inverse de la conversion. On opère vers 300 - 350° C, en présence de Nickel de Raney. Cette réaction est utilisée dans l'industrie de l'ammoniac pour éliminer CO (poison de catalyseur) du mélange de synthèse  $\text{N}_2 + \text{H}_2$ . On élimine  $\text{CO}_2$  par une réaction analogue (on passe ainsi d'une teneur en CO +  $\text{CO}_2$  de 1,5 % à une teneur de 10 ppm).

On peut envisager, dans ces réactions, la formation de métaux carbonyles, grâce aux propriétés complexantes de CO. Mais, ces composés sont en général peu stables et se décomposent sous l'action de la chaleur.

#### C. ETUDE DES SOLUTIONS AQUEUSES DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE (sur 14 points)

1. a) La dissolution de  $\text{CO}_2$  dans l'eau  $\text{CO}_2(\text{gaz}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{solution})$  est régie par la loi de Henry :  $(\text{CO}_2) = k \cdot P_{\text{CO}_2}$  où  $P_{\text{CO}_2}$  est la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans la phase vapeur.

Dans l'air,  $P_{\text{CO}_2} = 50 \text{ Pa}$  ; la concentration en  $\text{CO}_2$  dissous est donc :

$$(\text{CO}_2) = 2,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}.$$

b) L'eau étant en équilibre avec l'air ambiant, la concentration en  $\text{CO}_2$  est constante dans la solution. Si on néglige la deuxième acidité :

$$(\text{HCO}_3^-) = (\text{H}_3\text{O}^+), \quad \text{d'où} \quad (\text{H}_3\text{O}^+)^2 = K_1(\text{CO}_2)$$

soit :

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = 3,1 \cdot 10^{-6} \quad \text{pH} = 5,5.$$

La concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$  est donné par :

$$(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_1 K_2}{(\text{H}_3\text{O}^+)^2} (\text{CO}_2) \quad \text{d'où} \quad (\text{CO}_3^{2-}) = 6,3 \cdot 10^{-11},$$

ce qui est négligeable et justifie l'approximation précédente.

c) Pour qu'il y ait précipitation du carbonate de calcium, il faut que le produit de solubilité soit atteint, soit :

$$(\text{Ca}^{2+}) = \frac{P_s}{(\text{CO}_3^{2-})} \quad (\text{Ca}^{2+}) = 79,5 \text{ mol.l}^{-1}$$

ce qui est pratiquement irréalisable.

Pour obtenir le précipité de carbonate de calcium, on peut utiliser :

- un carbonate alcalin ajouté à un sel de calcium ;
- un barbotage de  $\text{CO}_2$  dans l'eau de chaux.

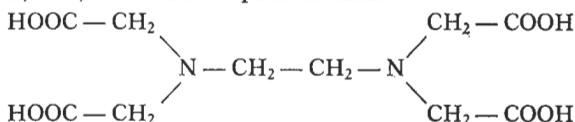
Pour le redissoudre, il faut :

- ajouter un acide fort ;
- continuer le barbotage de  $\text{CO}_2$  (formation de  $\text{HCO}_3^-$ ).

2. a) Les eaux naturelles, chargées en ions calcium et magnésium, sont appelées dures car elles précipitent les sels de calcium des savons. Elles empêchent les savons de mousser.

On peut les doser à partir d'une solution étalon de savon, la fin du dosage correspondant à l'apparition d'une mousse durable.

b) α) L'E.D.T.A. a pour formule :



C'est un complexant sous sa forme d'ion  $\text{Y}^{4-}$ . Les complexes obtenus avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  ont pour structure :

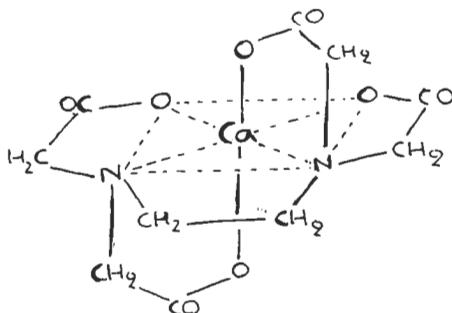


Fig. 7

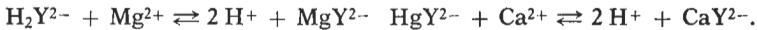
La grande stabilité de ces complexes (alors que  $\text{Ca}^{2+}$  ne donne rien avec l'ion acétate ou l'ammoniac) peut s'expliquer par une valeur importante de l'enthalpie libre de la réaction : l'enthalpie, liée aux énergies de liaison ne varie pas ; l'entropie augmente beaucoup lors de la réaction de chélation : en effet, lors de  $6 \text{NH}_3 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \rightleftharpoons 6 \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , il n'y a pas variation du nombre de molécules libres alors que dans :



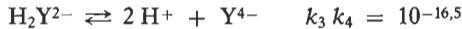
il y a une augmentation du nombre de molécules libres ; le désordre augmente et donc l'entropie augmente. Il y a donc une variation importante de  $\Delta G^\circ$ . De plus, la présence de cycles à 5 atomes de carbone augmente aussi la stabilité.

On utilise un tampon à pH 10 de manière à avoir une concentration en  $\text{Y}^{4-}$  suffisamment grande (pH voisin de  $\text{pK}_4$ ).

$\beta$ ) Les réactions de complexation s'écrivent :



Cette réaction correspond à la superposition de deux équilibres :



On a donc à pH voisin de 10  $\frac{(\text{MgY}^{2-})}{(\text{Mg}^{2+})(\text{H}_2\text{Y}^{2-})} = 10^{12,2}$  (ou  $10^{14,5}$  pour  $\text{Ca}^{2+}$ ). Les réactions sont donc quasi-totales.

$\gamma$ ) Initialement, la solution est rouge (couleur des complexes indicateur - ion calcium ou magnésium) ; après complexation par l'E.D.T.A., l'indicateur est libre dans la solution ; la couleur devient bleue.

On aura :

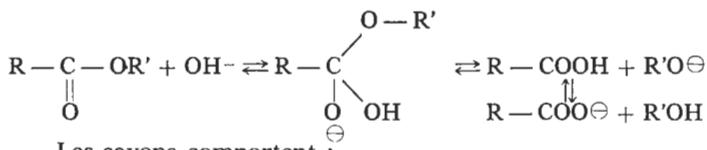
$$(\text{Ca}^{2+}) + (\text{Mg}^{2+}) = \frac{16 \cdot 0,05}{250} = 0,0032 \text{ mol.l}^{-1}.$$

Le degré hydrotimétrique sera donc  $d = 32^\circ$ .

3. La réaction de saponification est l'action d'une base forte sur un ester :



Son mécanisme peut être le suivant :



Les savons comportent :

- une partie non polaire, hydrofuge (chaîne carbonée, ~),
- une partie polaire, hydrophile (partie ionique —O). Les parties non polaires sont dissoutes dans les huiles et les graisses

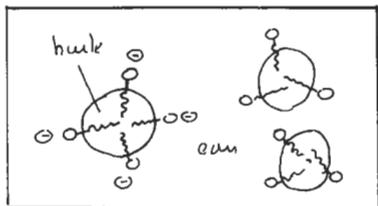
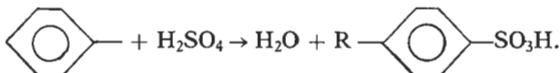


Fig. 8

et il y a formation d'une couche monomoléculaire à la surface de la goutte. Cela entraîne une diminution de la constante de tension superficielle du liquide. De plus, il y a formation d'émulsion et donc dispersion des saletés dans l'eau.

La sulfonation du mélange d'hydrocarbures se fait par action de l'acide sulfurique concentré ou de l'oléum (à 20 % de  $\text{SO}_3$ ) :



La présence du groupement alkyl  $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  oriente les substitutions en ortho et para. Mais par suite de l'encombrement stérique de ce radical, on obtiendra l'isomère para pratiquement seul.

#### D. LA CHIMIE ORGANIQUE INDUSTRIELLE (sur 20 points)

1. Parmi les principales réactions de transformation des hydrocarbures issus de la distillation des pétroles, on peut citer :

- le craquage ; il peut être thermique (vers  $500^\circ\text{C}$ ), catalytique (vers  $450-500^\circ\text{C}$ , avec un catalyseur à base de silicate d'aluminium) ; on peut aussi utiliser un hydrocraquage (avec un catalyseur et en présence d'hydrogène) ; le craquage correspond à des réactions de rupture radicalaire des molécules d'alcane ; il permet, à partir des fractions lourdes du pétrole, d'obtenir des alcanes en  $\text{C}_6 - \text{C}_7$ , des alcènes, de l'hydrogène ;

il sert donc à valoriser, par une transformation en carburant, une partie importante des pétroles ;

- le craquage à la vapeur ; il permet d'obtenir à partir de certaines coupes du pétrole des alcènes (éthylène, propène, butène, butadiène) utilisés par l'industrie chimique ; on opère en présence de vapeur d'eau qui permet d'éviter la formation de coke et de diminuer la pression partielle des réactifs (déplacement de l'équilibre) ;
- le reformage ; il a pour but d'améliorer la qualité des essences obtenues soit dans la distillation directe du pétrole, soit après craquage ; il permet d'obtenir des composés à haut indice d'octane : benzène, toluène, carbures en C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> ramifiés : le reformage peut être thermique (en voie d'abandon), mais surtout catalytique (vers 500°C, sous 10-50 atm., avec un catalyseur contenant de l'alumine, du molybdène, du platine, du chlorure d'aluminium en particulier) ; les réactions sont hétérolytiques avec formation de carbocations ; elles correspondent à des déshydrogénations, des isomérisations, des cyclisations.

2. Puisque  $G^{\circ}(T) = H^{\circ}(T) - T S^{\circ}(T)$ , et en supposant que  $H^{\circ}$  et  $S^{\circ}$  sont constants, on déduit des données numériques :

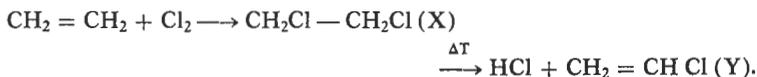
$$G^{\circ}(T) = -137200 + 120,59 T \text{ (en Joules).}$$

La température d'inversion est telle que  $G^{\circ}(T_i) = 0$  ; on a donc :

$$T_i = 1140 \text{ K.}$$

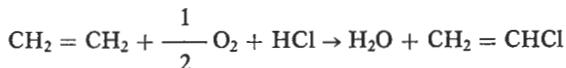
Pour obtenir la déshydrogénation de l'éthane, il faudra donc opérer à température élevée (vers 800-900°C) ou alors diminuer fortement la pression (rôle de la vapeur d'eau dans le craquage à la vapeur). On retrouve là les conditions opératoires des réactions de craquage des hydrocarbures.

3. a)



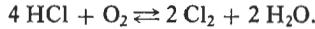
X est le dichloro-1,2 propane ; Y est le chlorure de vinyle.

La réaction directe :

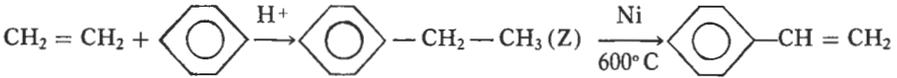


réalise l'opération en une seule étape ; elle ne nécessite pas la manipulation de chlore ; elle permet d'utiliser le chlorure d'hydro-

gène, sous-produit de certaines chlorations organiques. Elle fait appel à la réaction de Deacon :



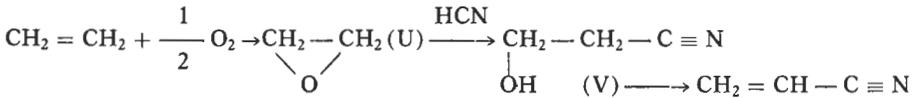
b)



Z est le phényl éthane (ou éthyl benzène). La réaction d'obtention de Z est une réaction de type Friedel et Crafts (formation du carbocation  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2^+$  par action de  $\text{H}^+$  sur l'éthylène). La formation du styrène est une réaction de déshydrogénation catalytique.

On obtiendra le phényl éthane de manière sélective en utilisant un excès de benzène.

c)

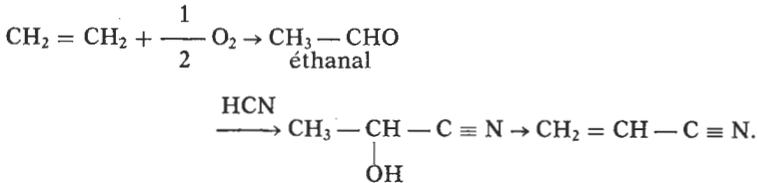


U est l'oxyde d'éthylène ; V est l'hydroxy-3 propionitrile.

L'oxydation de l'éthylène se fait en présence d'oxyde d'argent, vers  $200 - 290^\circ \text{C}$ , sous une pression de 10 à 25 atm.

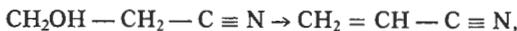
#### Remarque.

En utilisant une autre oxydation de l'éthylène (procédé Wacker, avec  $\text{CuCl}_2$  et  $\text{PdCl}_2$  comme catalyseurs), on pourrait réaliser une autre suite de réactions aboutissant à l'acrylonitrile :



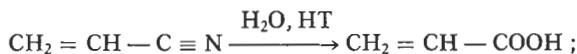
4. On peut envisager 3 étapes, qu'on écrira successivement, de manière arbitraire :

— déshydratation de l'alcool :



catalysée par les ions  $\text{H}^+$  ;

— hydratation du nitrile en acide, avec passage par l'amide :



— estérification de l'acide par le méthanol en milieu acide :



5. Ce sont tous des monomères, utilisés dans la préparation des polymères correspondants :

— chlorure de vinyle,  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ , donne le polychlorure de vinyle ;  $\text{-(CH}_2\text{-CHCl)}_n$  (PVC), utilisé pour la fabrication de tuyaux, films plastiques transparents, etc. ;

— styrène  -  $\text{CH} = \text{CH}_2$  donne le polystyrène  $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$  

(verre organique, isolation thermique, emballages) ;

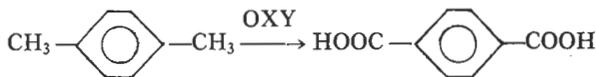
— acrylonitrile,  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$ , conduit au polyacrylonitrile  $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$  (textiles synthétiques : « Crylor », « Orlon ») ;  
 $\text{C} \equiv \text{N}$

— méthylacrylate de méthyle  $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOCH}_3$  fournit le poly-  
 $\text{CH}_3$

méthacrylate de méthyle  $\left[ \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right]_n$  (verre synthétique :

« Plexiglas », « Altuglass »).

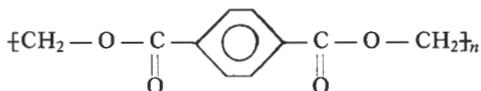
6. La réaction d'oxydation du paraxylène :



(acide paraphtalique)

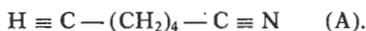
se fait soit par l'acide nitrique, soit par l'oxygène (à 130°C, sous 35 atm. en présence de sels de Co et de Mn).

L'acide paraphtalique donne avec le glycérol une réaction de polycondensation, aboutissant à un polyester :



utilisé comme fibre textile artificielle (« Tergal », « Terylène », « Dacron »). L'addition d'un peu de glycérol, permet une réticulation du polymère par création de ponts entre les chaînes.

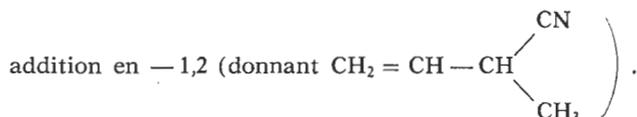
7. Il s'agissait de préparer l'acide adipique et l'hexaméthylène diamine à partir du nitrile adipique :



La réaction proposée :



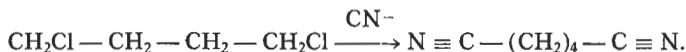
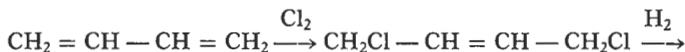
peut sembler improbable ; on s'attend en effet, soit à une addition en -1,4 (donnant  $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$ ), soit à une



Cependant, un procédé industriel, mis au point par la société Dupont de Nemours, permet d'obtenir le nitrile adipique par action du cyanure d'hydrogène sur le butadiène (\*).

#### Remarque.

Une préparation plus logique pourrait utiliser la suite de réactions :



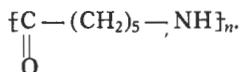
Les réactions proposées peuvent être résumées dans le tableau ci-après :

(\*) Cité dans *Basic Organic Chemistry* - Tome 5 - TEDDER, NECHVATAL, JUBB. John Wiley and Sons, London, qui donne aussi de nombreuses conditions expérimentales.

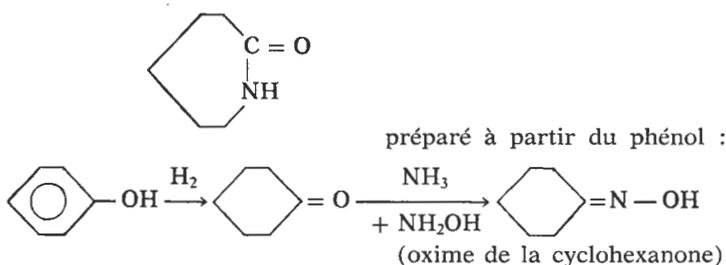


La préparation du nylon passe par la formation du « sel nylon » : on mélange dans le méthanol, l'acide adipique et l'hexaméthylène diamine en proportions stochiométriques ; le « sel nylon » précipite et il est séparé par filtration. On chauffe ensuite une solution aqueuse concentrée de ce sel (solution à 60 %), en atmosphère inerte vers 270°C. Il y a alors élimination d'eau et formation du nylon.

Le « nylon-6 » est le polymère :



On peut le préparer à partir de l'acide amino-6 hexanoïque ; on utilise aussi le caprolactame :



par transposition de Beckmann, en présence d'acide sulfurique concentré, l'oxime donne le caprolactame.

A. TRINQUIER,

(Lycée Dumont-d'Urville - Toulon).

# SOMMAIRE du supplément au N° 641 (février 1982)

	Pages
<b>Concours général 1981 :</b>	
<b>Problème de sciences physiques (S. DANCRE et les membres du jury) .....</b>	<b>1</b>
 <b>Agrégations :</b>	
<b>Option physique 1981 (épreuve C) (A. NEVEU et H. GIÉ) ..</b>	<b>29</b>
<b>Option chimie 1981 (épreuve C) (BOURDAIS, DEPEZAY, TALLEC) .....</b>	<b>63</b>
<b>Option physique appliquée 1981 (épreuve C) (R. MOREAU) ..</b>	<b>105</b>
 <b>C.A.P.E.S. 1981 :</b>	
<b>Problème de physique (R. JULLIEN, A.-M. QUITTET) .....</b>	<b>137</b>
<b>Problème de chimie (A. TRINQUIER) .....</b>	<b>171</b>
 <b>Renseignements divers .....</b>	<b>I à IV</b>

Le Directeur de la Publication : Ph. FLEURY

---

Imprimerie Hallépée - 169, rue Lecourbe, Paris

Dépôt légal : 1<sup>er</sup> trimestre 1982

Numéro Commission paritaire : 62628