

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

SESSION DE 1982

COMPOSITION DE SCIENCES PHYSIQUES

(classes terminales C, D et E)

(Durée : 6 heures)

Ce problème propose l'étude de plusieurs modèles permettant d'interpréter la structure actuelle du système solaire ainsi que de décrire son évolution ultérieure. Malgré l'existence de ce fil conducteur, les questions posées peuvent être pour la plupart résolues indépendamment les unes des autres.

On rappelle que la force gravitationnelle s'exerçant entre deux particules de masses m et m' distantes de r a pour module :

$$F = G \frac{m m'}{r^2},$$

G désignant la constante de la gravitation dont la valeur numérique dans le SI est :

$$G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}.$$

On admettra que le champ gravitationnel d'un astre à symétrie sphérique (c'est-à-dire constitué de couches sphériques concentriques et homogènes) est, à l'extérieur de l'astre, identique à celui d'une

masse ponctuelle égale à la masse totale de l'astre et située au centre de celui-ci.

On donne les constantes suivantes :

— célérité de la lumière dans le vide :

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m. s}^{-1}$$

— charge élémentaire :

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

— constante d'Avogadro :

$$N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

— constante de Planck réduite :

$$\hbar = h/2\pi = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J. s.}$$

— énergies de masse de l'électron (e), du proton (p) et du neutron (n) :

$$m_e c^2 = 0,511 \text{ MeV,}$$

$$m_p c^2 = 938,28 \text{ MeV}$$

$$m_n c^2 = 939,57 \text{ MeV.}$$

A. QUELQUES CARACTÉRISTIQUES DE LA TERRE

La Terre est considérée comme un astre à symétrie sphérique de rayon :

$$R_T = 6,4 \cdot 10^6 \text{ m.}$$

Le repère terrestre sera considéré comme galiléen (ce qui revient à ne pas tenir compte du mouvement de rotation de la Terre sur elle-même). On ne tiendra pas compte du champ gravitationnel ayant pour source des astres autres que la Terre. On adoptera pour valeur de l'intensité de la pesanteur au sol :

$$g = 9,8 \text{ m. s}^{-2}.$$

1. Masse de la Terre.

Exprimez la masse M_T de la Terre en fonction de G , R_T et g .

Application numérique : Calculez la masse volumique moyenne ρ_T de la Terre et comparez sa valeur à l'ordre de grandeur de la masse volumique des roches superficielles, soit $\rho_0 \simeq 2 \cdot 10^3 \text{ kg. m}^{-3}$.

Que pouvez-vous en conclure ?

2. Vitesse de satellisation circulaire.

En ne tenant pas compte de la présence de l'atmosphère, exprimez en fonction de g et de R_T la vitesse v_1 d'un satellite « d'orbite basse » (satellite d'orbite circulaire de rayon $r \simeq R_T$).

Application numérique.

3. Vitesse de libération.

Montrez que l'énergie potentielle gravitationnelle d'une masse ponctuelle m située à la distance r du centre de la Terre peut être prise égale à :

$$U = -G \frac{mM_T}{r}. \quad (1)$$

On communique à un véhicule spatial situé sur le sol une vitesse initiale v dirigée suivant la verticale ascendante. Déterminez la valeur v_2 de v à partir de laquelle le véhicule ne revient pas sur la Terre. Exprimez v_2 en fonction de M_T , G et R_T ainsi qu'en fonction de g et

R_T . Précisez la valeur du rapport $\frac{v_2}{v_1}$.

Application numérique : calculez v_2 .

4. Relief terrestre.

On imagine que l'on constitue en un point de la surface terrestre une colonne cylindrique verticale de hauteur h à partir de roches de masse volumique $\rho_0 = 2 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. En supposant que ces roches ne peuvent pas résister à une pression supérieure à $P_M = 2 \cdot 10^3 \text{ bar} = 2 \cdot 10^8 \text{ Pa}$ sans se briser, calculez numériquement la valeur limite de h . Pouvez-vous comparer ce résultat avec des données géographiques ?

5. Forme des planètes et des astéroïdes.

On considère un astre homogène, sensiblement sphérique et de rayon R , constitué des roches décrites dans la question précédente. Évaluez numériquement la valeur de R au-dessus de laquelle la hauteur des montagnes de l'astre ne peut pas dépasser le dixième du rayon de celui-ci. Si vos connaissances astronomiques le permettent, comparez ce résultat aux données relatives à la forme des astres du système solaire.

B. QUELQUES CARACTÉRISTIQUES DU SYSTÈME SOLAIRE

Le Soleil sera considéré comme un astre à symétrie sphérique de centre O et de rayon :

$$R_S = 7 \cdot 10^8 \text{ m.}$$

Un repère R_0 lié à des axes issus de O et dirigés vers des « étoiles fixes » sera considéré comme galiléen. On suppose que les planètes P_i , assimilables à des masses ponctuelles m_i négligeables devant la masse M_S du Soleil, décrivent dans R_0 des trajectoires circulaires de rayons a_i avec des périodes T_i . On donne les valeurs relatives à la Terre (T), à Vénus (V) et à Mars (M) :

$$\begin{array}{ll} a_T = 1,50 \cdot 10^{11} \text{ m} & T_T = 365 \text{ jours} \\ a_V = 1,08 \cdot 10^{11} \text{ m} & T_V = 224 \text{ jours} \\ a_M = 2,29 \cdot 10^{11} \text{ m} & T_M = 686 \text{ jours.} \end{array}$$

6. Troisième loi de Kepler.

À l'aide du tableau précédent, vérifiez que le rapport $K = a_i^3/T_i^2$ a, compte tenu de la précision des données, une même valeur pour les trois planètes considérées. Démontrez la généralité de ce résultat et exprimez K en fonction de M_S et G . Déduisez-en la valeur numérique de M_S .

7. *Puissance rayonnée par le Soleil.*

Des mesures faites à bord de satellites artificiels de la Terre montrent que, en dehors de l'atmosphère et à la distance a_T du Soleil, une plaque plan exposée normalement aux rayons solaires reçoit une puissance par unité de surface :

$$E = 1,35 \cdot 10^3 \text{ W. m}^{-2}.$$

En supposant que l'espace interplanétaire ne contient pas de matériaux absorbants, calculez la puissance totale P rayonnée par le Soleil.

8. *Température superficielle du Soleil.*

On admet que la surface du Soleil a une température absolue uniforme T et que la puissance Π émise par unité de surface (en W. m^{-2}) est donnée par la loi :

$$\Pi = \sigma T^4$$

avec :

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W. m}^{-2} \text{ K}^{-4}.$$

Déduisez-en la valeur de T . Le résultat obtenu vous semble-t-il qualitativement en accord avec celui que laisse prévoir la relation qui lie la température superficielle d'un corps à la longueur d'onde λ_M correspondant au maximum de son émission (« couleur prépondérante » du corps) :

$$\lambda_M T = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mètre. kelvin.}$$

C. ORIGINE DE LA PUISSANCE RAYONNÉE PAR LE SOLEIL

On cherche à rendre compte de l'ordre de grandeur de la puissance P calculée à la question 7 à l'aide de modèles. Pour chaque modèle, on utilise comme test de validité la comparaison entre la durée τ que celui-ci accorde au mode de fonctionnement actuel du Soleil et l'âge du système solaire τ_S , tel qu'il est connu par plusieurs méthodes de datation, géologiques notamment, soit :

$$\tau_S = 4,5 \cdot 10^9 \text{ ans.}$$

Dans les questions qui suivent, il n'est pas demandé de calculs précis mais de simples évaluations « à une puissance de dix près », très suffisantes à chaque fois pour conclure.

9. *Hypothèse chimique.*

A l'aide d'arguments à votre choix, rappelez l'ordre de grandeur de l'énergie qui peut être libérée par des réactions chimiques. L'ordre de grandeur de cette énergie sera exprimé en joules par mole ou en électronvolts par molécule. En supposant le Soleil constitué d'éléments légers, évaluez en kg. s^{-1} l'ordre de grandeur du débit massique D de réactifs chimiques que devrait consommer le Soleil pour rayonner la puissance P . Calculez $\tau = M_S/D$ en années et concluez.

10. *Hypothèse gravitationnelle.*

Expliquez qualitativement comment un astre peut éventuellement rayonner de l'énergie en modifiant son rayon. Doit-il se dilater ou se contracter ? On imagine que l'on constitue un astre homogène de rayon R et de masse M en amenant progressivement depuis l'infini des couches sphériques successives. Dans un état intermédiaire où la

masse de l'astre est m et son rayon r , calculez le travail dW qu'il faut fournir pour amener une couche de masse dm depuis l'infini jusqu'à la surface de l'astre. En intégrant l'expression de dW , montrez que le travail total fourni au cours de l'opération (quantité appelée par la suite *énergie gravitationnelle* de l'astre) est donné par l'expression :

$$W = -\frac{3}{5} G \frac{M^2}{R}. \quad (3)$$

Calculez numériquement W pour le Soleil. Évaluez $\tau = |W|/P$ en années et concluez.

11. Hypothèse nucléaire.

Rappelez quel est, en électronvolts par atome, l'ordre de grandeur typique des énergies mises en jeu au cours des réactions nucléaires. En procédant comme à la question 9, évaluez un nouvel ordre de grandeur de τ et concluez.

Dans la fin de ce problème, on envisage les divers états que l'on croit actuellement possibles pour une étoile après que les réactions nucléaires qui entretenaient le rayonnement de celle-ci se soient arrêtées. On se propose de montrer que, suivant la masse initiale de l'étoile, divers types de « mort » sont possibles : naine blanche, étoile à neutrons, trou noir.

Pour résoudre les parties E et F, il est nécessaire d'utiliser le modèle de Fermi dont l'étude fait l'objet de la partie D. Toutefois, il est recommandé aux candidats qui ne parviendraient pas à résoudre rapidement les questions 12 et 13 de poursuivre le problème en se contentant d'utiliser les relations (5) et (6) données ci-après.

D. MODÈLE DE FERMI

On considère un système homogène et isotrope contenant par unité de volume n particules identiques de masse m . Dans le cas où la température du système est assez basse et où les particules font partie d'une catégorie appelée famille des fermions, on peut établir (V. questions 12 et 13) un ensemble de propriétés qui constitue le modèle de Fermi :

— les quantités de mouvement des particules du système ont toutes des modules inférieurs à une borne supérieure p_F donnée par :

$$p_F = \hbar (3 \pi^2 n)^{1/3} \quad (4)$$

— en notant K les énergies cinétiques des particules, K_F la borne supérieure de celles-ci et \bar{K} leur valeur moyenne, on établit que :

a) Dans la limite non relativiste (K faible devant l'énergie de masse mc^2) :

$$\left\{ \begin{array}{l} K_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3 \pi^2 n)^{2/3} \\ \bar{K} = \frac{3}{5} K_F. \end{array} \right. \quad (5)$$

b) Dans la limite ultrarelativiste (K grand devant mc^2) :

$$\left\{ \begin{array}{l} K_F = \hbar c (3\pi^2 n)^{1/3} \\ \bar{K} = \frac{3}{4} K_F. \end{array} \right. \quad (6)$$

12. Justification de l'expression de p_F .

Un système constitué d'un nombre N très grand de particules identiques de masse m est enfermé dans une boîte cubique d'arête a définie en coordonnées cartésiennes par :

$$0 < x < a, \quad 0 < y < a, \quad 0 < z < a.$$

On note \mathbf{k} le vecteur d'onde de l'onde de L. de Broglie associée à une particule, k_x , k_y et k_z les coordonnées de \mathbf{k} . On admet que l'étude quantique de ce système qui est l'analogue à trois dimensions du puits de potentiel infini ou « boîte à une dimension » vu en cours conduit aux conditions :

$$k_x = n_x \frac{2\pi}{a}, \quad k_y = n_y \frac{2\pi}{a}, \quad k_z = n_z \frac{2\pi}{a},$$

n_x , n_y et n_z étant trois entiers relatifs. Chaque triplet (n_x, n_y, n_z) définit un état auquel on peut associer un point représentatif de coordonnées cartésiennes (k_x, k_y, k_z) . En admettant que les particules occupent les états possibles par ordre d'énergie cinétique croissante et que chaque état peut être occupé au plus par deux particules (propriété caractéristique des fermions), montrez que les points représentatifs sont tous à l'intérieur d'une sphère dont on exprimera le rayon k_F en fonction de N et de a . Déduisez-en l'expression (4) donnée plus haut.

13. Energie de Fermi K_F .

Pour une particule de masse m , de quantité de mouvement de module p , d'énergie de masse mc^2 et d'énergie cinétique K , rappelez la relation qui permet d'exprimer en mécanique relativiste l'énergie totale $E = K + mc^2$ en fonction de p , m et c . En examinant respectivement la limite non relativiste et la limite ultrarelativiste de cette relation, retrouvez les expressions de K_F données en (5) et (6).

E. NAIN BLANCHE

L'astre considéré est supposé homogène, de masse M et de rayon R . On admet que son évolution antérieure a entièrement ionisé les atomes, de telle sorte que les noyaux baignent dans un « gaz d'électrons » auquel on admet qu'il est légitime d'appliquer le modèle de Fermi. On suppose de plus que les énergies cinétiques des électrons sont non relativistes et que les noyaux ont des énergies cinétiques négligeables devant celles des électrons.

Par ailleurs, on suppose que l'astre est constitué d'éléments dont les noyaux contiennent autant de protons (de masse m_p) que de neutrons (de masse m_n). Dans cette partie, on pourra confondre ces

deux masses et l'on notera m leur valeur commune, réservant le symbole m_e pour la masse de l'électron.

14. *Energie d'une naine blanche.*

En utilisant l'expression (3) donnée dans la question 10, exprimez l'énergie gravitationnelle W de l'astre en fonction de G , m , R et du nombre de protons N que celui-ci contient. En utilisant l'expression (5) donnée au début de D , exprimez l'énergie cinétique totale K de l'ensemble des électrons de l'astre en fonction de N , R , \hbar et m_e . En déduire que l'énergie de l'astre peut être mise sous la forme :

$$\epsilon = W + K = -\alpha \frac{N^2}{R} + \beta \frac{N^{5/3}}{R^2},$$

α et β étant des paramètres que l'on calculera numériquement dans le SI.

15. *Rayon d'une naine blanche.*

En exprimant que, dans l'état d'équilibre de l'astre, l'énergie ϵ est minimale, exprimez le rayon d'équilibre R en fonction de α , β et N . En désignant par $M_0 = 2 \cdot 10^{30}$ kg la masse solaire, montrez que le rayon d'une naine blanche s'exprime en fonction de sa masse par la relation :

$$R = R_1 \left(\frac{M}{M_0} \right)^{-1/3},$$

R_1 désignant une distance dont on donnera la valeur numérique.

16. *Masse volumique d'une naine blanche.*

Calculez numériquement la masse volumique ρ_1 d'une naine blanche de masse M_0 . En utilisant l'expression (5), calculez en électron-volts l'énergie de Fermi K_F de ses électrons. Montrez que le résultat obtenu justifie l'hypothèse supposant les atomes de l'astre ionisés ainsi que celle du caractère non relativiste du mouvement des électrons (avec une précision excellente pour la première hypothèse et médiocre pour la seconde).

Exprimez la masse volumique ρ d'une naine blanche de masse M

en fonction de ρ_1 et du rapport $\frac{M}{M_0}$.

Que pouvez-vous en conclure sur la masse volumique et l'énergie de Fermi de naines blanches plus massives que le Soleil ? Commentez dans ces conditions la validité de notre modèle.

F. ETOILE A NEUTRONS

On peut déduire de ce qui précède que, pour des astres de masse nettement supérieure à la masse solaire M_0 , les électrons deviennent relativistes. On va tenter de rendre compte de l'évolution d'un tel astre par un modèle qui suppose les électrons ultrarelativistes.

17. *Energie d'une naine blanche massive.*

Reprenez le calcul effectué à la question 14, en utilisant l'expression ultrarelativiste (6).

Montrez que l'énergie de l'astre peut cette fois se mettre sous la forme :

$$\varepsilon = -\alpha \frac{N^2}{R} + \gamma \frac{N^{4/3}}{R},$$

γ étant un paramètre que vous exprimerez en fonction de \hbar et de c . Calculez numériquement γ dans le SI.

18. *Effondrement d'une naine blanche.*

Déduisez de l'expression précédente que, si N est assez grand pour rendre ε négatif, l'effondrement de l'astre est inévitable. Calculez la masse critique correspondante M_c en fonction de m , \hbar , c et G . Donnez la valeur numérique du rapport M_c/M_0 .

19. *Formation d'une étoile à neutrons.*

Au cours de l'effondrement décrit précédemment, les énergies cinétiques K des électrons atteignent des valeurs suffisantes pour que commencent à se produire des réactions :



Évaluez l'ordre de grandeur de cette énergie en utilisant le tableau de constantes donné au début du problème.

20. *Caractéristiques d'une étoile à neutrons.*

On admet que le processus précédent conduit à la formation d'un astre entièrement constitué de neutrons et que la masse volumique ρ_2 de celui-ci s'identifie à celle de la matière nucléaire qui constitue les noyaux atomiques. Calculez Q_2 en sachant que le rayon r d'un noyau de nombre de masse A est donné par la formule approchée :

$$r = r_0 A^{1/3}, \quad \text{avec} \quad r_0 = 1,15 \cdot 10^{-15} \text{ m.}$$

Déduisez-en la valeur numérique du rayon d'une étoile à neutrons de masse $M = 2 M_0$.

G. TROU NOIR

On appelle trou noir un astre tellement massif qu'il ne peut plus émettre de rayonnement électromagnétique. Le modèle proposé à la question 21 a été développé en 1798 par Laplace dans le cadre de la mécanique newtonienne. Bien entendu, nous savons aujourd'hui qu'il est erroné de traiter le photon comme un projectile classique. Il se trouve néanmoins que le modèle actuel (faisant appel à la théorie de la relativité générale) confirme les conclusions quantitatives du modèle de Laplace.

21. *Rayon de Schwarzschild.*

On considère la lumière comme constituée de particules de masse m et de vitesse c obéissant aux lois de la mécanique newtonienne. En utilisant l'expression de la vitesse de libération v_2 d'un astre de masse M et de rayon R établie à la question 3, montrez qu'un astre ne

laisse plus échapper de rayonnement si son rayon devient inférieur à une limite R_c (appelée rayon de Schwarzschild) que l'on exprimera en fonction de M , G et c . Vérifiez que l'énergie gravitationnelle d'un astre de rayon R_c a un module de même ordre de grandeur que son énergie de masse.

22. Formation d'un trou noir.

En admettant qu'une étoile à neutrons de masse M garde toujours une masse volumique égale à la valeur ρ_2 calculée à la question 20, au-delà de quelle valeur du rapport M/M_0 l'étoile à neutrons se transforme-t-elle en un trou noir ?

SOLUTION

A. QUELQUES CARACTÉRISTIQUES DE LA TERRE

1. Masse de la Terre.

Exprimons le poids d'un objet de masse m placé à la surface de la Terre de deux manières différentes. D'une part, par définition de l'intensité g de la pesanteur, ce poids est mg ; d'autre part, le repère terrestre étant supposé galiléen, le poids se confond avec la force gravitationnelle ayant la Terre pour source, soit, en utilisant le caractère sphérique de ce champ :

$$m g = \frac{m M_T G}{R_T^2}.$$

On en déduit :

$$M_T = \frac{g R_T^2}{G} = 6,0 \cdot 10^{24} \text{ kg.}$$

D'où une masse volumique moyenne $\rho_T = 5,5 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. Cette valeur étant nettement supérieure à celle relative aux roches superficielles, on peut en conclure que les parties internes de la Terre ont une masse volumique élevée. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse de l'existence d'un noyau métallique (Fe et Ni).

2. Vitesse de satellisation circulaire.

En appliquant, dans le repère terrestre supposé galiléen, le principe fondamental pour un mouvement circulaire uniforme, on a :

$$m g = \frac{m v_1^2}{R_T}$$

d'où :

$$v_1 = (g R_T)^{1/2} = 7,9 \cdot 10^3 \text{ m. s}^{-1}.$$

3. Vitesse de libération.

On obtient l'expression (1) en intégrant l'expression du travail élémentaire dW de la force gravitationnelle et en précisant la signification du choix de la constante d'intégration. A grande distance de la Terre, le véhicule a une énergie potentielle U nulle, le cas limite de la vitesse de libération correspond à une énergie cinétique également nulle. En utilisant la conservation de l'énergie mécanique, il suffit donc d'exprimer que v_2 correspond à une énergie mécanique nulle lors du lancement, soit :

$$-m \frac{M_T G}{R_T} + \frac{1}{2} m v_2^2 = 0$$

d'où :

$$v_2 = (2 M_T G/R_T)^{1/2},$$

soit encore, compte tenu des résultats des questions 1 et 2 :

$$v_2 = (2 g R_T)^{1/2} = v_1 \sqrt{2} = 11,2 \cdot 10^3 \text{ m. s}^{-1}.$$

4. Relief terrestre.

Supposons la hauteur h de la colonne assez faible pour que l'on puisse négliger les variations de l'intensité de la pesanteur avec l'altitude (cette hypothèse pourra être contrôlée *a posteriori* sur le résultat obtenu). Soit S la section de la colonne, $\rho_0 h S g$ son poids. La pression maximale sera supportée par le bas de la colonne, on a donc :

$$P_M = \rho_0 \frac{h S g}{S},$$

d'où :

$$h = P_M / \rho_0 g = 10,2 \text{ km}.$$

Ce résultat est bien compatible avec l'altitude des plus hautes montagnes terrestres (8,8 km). L'évaluation qui vient d'être effectuée permet de conclure que des montagnes de hauteur nettement supérieure à 10 km ne sauraient exister sur Terre : elles s'effondreraient sous l'action de leur propre poids.

5. Forme des planètes et astéroïdes.

On évalue la hauteur limite $h = 0,1 R$ d'une montagne par le même procédé qu'à la question précédente :

$$h \rho_0 g = P_M.$$

Comme il a été établi dans la question 1, on a $g = M G/R^2$ avec $M = \rho_0 \cdot 4 \pi R^3/3$. On en déduit que la valeur critique du rayon est donnée par :

$$R = (3 P_M / 0,1 \cdot 4 \pi \rho_0^2 G)^{1/2} = 1340 \text{ km.}$$

Cette évaluation très sommaire n'est pas en contradiction avec les données de l'observation :

- les petits astres rocheux du système solaire : astéroïdes, satellites de Mars, petits satellites (quelques dizaines de kilomètres de plus grande dimension) de Jupiter et de Saturne ont des formes irrégulières comme l'indiquent notamment les photographies transmises par les sondes Mariner et Voyager ;
- les astres de quelques milliers de kilomètres de rayon (planètes, principaux satellites de Jupiter et de Saturne) ont une forme sensiblement sphérique. Exemple : sur Mars ($R = 3400 \text{ km}$), la plus haute montagne est le volcan Olympus Mons d'altitude $h = 25 \text{ km}$, ce qui correspond à $h/R = 7 \cdot 10^{-3}$.

B. QUELQUES CARACTÉRISTIQUES DU SYSTÈME SOLAIRE

6. Troisième loi de Kepler.

Dans le repère galiléen proposé (repère de Copernic), on exprime le principe fondamental de la dynamique pour le mouvement circulaire uniforme d'une planète de masse m_i . Dans la mesure où il est légitime de négliger les masses m_i devant la masse M_S du Soleil (pour la planète la plus massive, Jupiter, $M_S/m_J = 1047$), la seule force à prendre en compte est la force gravitationnelle exercée par le Soleil, on a donc, avec $\omega_i = 2\pi/T_i$:

$$m_i \omega_i^2 a_i = m_i M_S G / a_i^2,$$

d'où la loi demandée avec :

$$K = M_S G / 4 \pi^2,$$

ce qui conduit à :

$$M_S = 2 \cdot 10^{30} \text{ kg.}$$

7. Puissance rayonnée par le Soleil.

En exprimant que la puissance P rayonnée par le Soleil se retrouve intégralement sur la surface d'une sphère de rayon a_T , on obtient :

$$P = 4 \pi a_T^2 E = 3,8 \cdot 10^{26} \text{ W.}$$

8. Température superficielle du Soleil.

La loi du rayonnement indiquée (loi de Stefan), conduit à :

$$\sigma T^4 = P / 4 \pi R_S^2,$$

d'où $T = 5750 \text{ K}$. Avec cette valeur de T , l'autre loi indiquée (loi de Wien) conduit à $\lambda_M = 0,50 \mu\text{m}$. On peut simplement noter qu'il est satisfaisant d'obtenir une longueur d'onde située dans le spectre visible (toute déduction plus précise serait hasardeuse

car les lois utilisées ne sont en fait strictes que pour un « corps noir »).

9. Hypothèse chimique.

De nombreux arguments (connaissance des niveaux d'énergie externe des atomes où des molécules, des potentiels d'électrode ou des f.é.m. des piles, des potentiels d'ionisation...) conduisent au même résultat : les énergies mises en jeu au cours de réactions chimiques sont de l'ordre de quelques eV par molécule. Cet ordre de grandeur correspond à :

$$1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6 \cdot 10^{23} \simeq 10^5 \text{ J. mol}^{-1}.$$

On pouvait aussi savoir directement que les enthalpies de réaction ont couramment des valeurs de quelques centaines de kilojoules par mole.

Si on suppose le Soleil constitué d'éléments légers dont les masses molaires sont de l'ordre de quelques 10^{-3} kg. mol⁻¹, l'énergie consommée par unité de masse est :

$$\frac{dW}{dm} \simeq \frac{10^5}{10^{-3}} = 10^8 \text{ J. kg}^{-1}.$$

Par ailleurs, la puissance P rayonnée et le débit massique D sont donnés respectivement par $P = dW/dt$ et $D = dm/dt$. On en déduit :

$$\frac{P}{D} = \frac{dW}{dm},$$

d'où :

$$D = P/10^8 \simeq 3 \cdot 10^{18} \text{ kg. s}^{-1}.$$

On en tire : $\tau = M_s/D \simeq 10^{12}$ s ; soit, avec 1 an $\simeq 3 \cdot 10^7$ s, une estimation de τ de l'ordre de 10 000 à 100 000 ans. Malgré le caractère grossier de cette évaluation, l'écart avec l'âge de la Terre est tel que l'on peut conclure sans hésitation : un modèle chimique ne peut pas rendre compte de la puissance rayonnée par le Soleil.

10. Hypothèse gravitationnelle.

L'interaction gravitationnelle étant attractive, une distribution de masses peut fournir du travail en diminuant les distances relatives de ses éléments, un astre peut donc rayonner de l'énergie en se contractant.

L'expression de l'énergie potentielle gravitationnelle établie à la question 3 montre tout de suite que le travail qu'il faut fournir pour amener de l'infini une masse dm sur un astre homogène de masse m et de rayon r est donné par :

$$dW = -dm \cdot \frac{mG}{r}.$$

Compte tenu de $m/M = r^3/R^3$ (hypothèse d'homogénéité), l'intégration de l'expression précédente de $r = 0$ à $r = R$ conduit bien à la formule (3) donnée par l'énoncé.

On en tire : $W = -2,3 \cdot 10^{41}$ J, ce qui conduit à : $\tau = W/P = 6 \cdot 10^{14}$ s = 20 millions d'années, résultat encore insuffisant.

11. Hypothèse nucléaire.

On sait que les ordres de grandeur des énergies mises en jeu dans les réactions nucléaires sont de l'ordre de quelques MeV par noyau. Dans ces conditions, il est inutile de recommencer dans ses détails l'évaluation faite à la question 9, il suffit de multiplier le résultat par 10^6 (passage de l'eV au MeV), d'où la nouvelle estimation de τ : de 10 à 100 milliards d'années.

Cette fois-ci, l'ordre de grandeur convient, il est même permis de ne pas trop se faire de soucis pour le futur immédiat !

Remarque : Au 19^e siècle, dès que les premières mesures de la constante solaire E (Pouillet, 1837) ont permis d'évaluer la puissance P rayonnée par le Soleil, de nombreux physiciens ont tenté de rendre compte de l'ordre de grandeur de cette puissance par des modèles. La durée τ obtenue dans la question 10 est appelée temps de Kelvin-Helmholtz car elle a été évaluée indépendamment en 1854 par Hermann von Helmholtz et en 1862 par William Thomson, le futur lord Kelvin. Comme le montrent les questions 9 et 10, les ordres de grandeur obtenus apparaissent tout à fait insuffisants, compte tenu de l'âge minimum que la paléontologie et la géologie permettaient d'attribuer au mode actuel de fonctionnement du Soleil.

La solution de l'énigme ne peut être trouvée qu'après que la théorie de la relativité formulée par Einstein en 1905 ait conduit au concept d'équivalence entre masse et énergie. En fait, l'hypothèse suivant laquelle le Soleil tirerait son énergie d'une transformation d'hydrogène en hélium par fusion nucléaire fut proposée pour la première fois en 1919 par Jean Perrin. Le premier modèle susceptible de rendre compte des réactions nucléaires se déroulant au sein d'une étoile a été proposé en 1938 par Hans Bethe. Depuis 1950, on pense que le « cycle de Bethe » n'intervient de façon prépondérante que dans les étoiles très chaudes. Dans une étoile telle que le Soleil, c'est un autre cycle de réactions nucléaires, dit « cycle proton-proton » qui serait responsable de la plus grande partie de l'énergie rayonnée par le Soleil.

D Modèle de Fermi.

12. *Justification de l'expression de p_F .*

En se représentant l'espace des vecteurs d'onde, on voit que les états possibles y sont représentés par un réseau de points déterminés par les entiers n_x, n_y, n_z . Ce réseau de points détermine des « cellules » cubiques d'arête $2\pi/a$ et de volume $(2\pi/a)^3$. Comme l'indique l'énoncé, le principe de Pauli impose à chaque cellule de « contenir » au plus deux fermions. Par ailleurs, les états possibles étant occupés par ordre d'énergies croissantes, le sont également par ordre de module p de la quantité de mouvement et donc de module $k = p/\hbar$ du vecteur d'onde croissants. En conséquence, tous les états représentés sont contenus à l'intérieur d'une sphère de rayon k_F et de volume $4\pi k_F^3/3$. En exprimant que le nombre de particules N est égal au double du nombre de cellules comprises à l'intérieur de la sphère, et en tenant compte du fait que le volume d'une cellule est négligeable devant celui de la sphère, on a :

$$N = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^3 / (2\pi/a)^3$$

d'où :

$$k_F = \frac{2\pi}{a} \cdot \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{1/3}$$

ce qui conduit à l'expression (4) par $p_F = \hbar k_F$.

Remarque 1 :

Dans de nombreux ouvrages, l'expression de l'impulsion de Fermi p_F est obtenue par une méthode différente. On admet comme un résultat de mécanique statistique le fait que l'« espace des phases » à six dimensions (x, y, z, p_x, p_y, p_z) est divisé en cellules auxquelles les inégalités de Heisenberg assignent un hypervolume h^3 . Dans ces conditions, les N fermions présents dans un volume V occupent un hypervolume :

$$\Omega = V \cdot \frac{4}{3} \pi p_F^3.$$

En exprimant que chaque cellule est occupée par deux fermions, on a :

$$N = 2 \cdot \frac{\Omega}{h^3},$$

d'où le résultat (4).

Remarque 2 :

Le lecteur qui chercherait à étudier directement les points représentatifs des états à partir de la théorie de la « boîte à

une dimension » vue en classe terminale serait tenté d'écrire 3 relations semblables à $k_x a = n_x \pi$. Les expressions $k_x = n_x 2\pi/a$ fournies par l'énoncé sont toutefois exactes en raison du problème dit « des conditions aux limites périodiques ». Pour approfondir cette question, on pourra par exemple se reporter au chapitre 7 de l'introduction à la physique du solide de Kittel (Dunod éditeur).

13. *Energie de Fermi.*

L'équation d'Einstein :

$$E^2 - c^2 p^2 = m^2 c^4$$

a pour limite ultrarelativiste : $E \gg m c^2$, d'où : $K \simeq E \simeq c p$ et l'expression (6).

La limite non relativiste $E = p^2/2m$ est bien connue en mécanique newtonienne, elle peut être retrouvée à partir de l'équation d'Einstein en faisant :

$$K = E - m c^2 = (m^2 c^4 + c^2 p^2)^{1/2} - m c^2,$$

soit, avec $c p \ll m c^2$:

$$\begin{aligned} K &= m c^2 [(1 + c^2 p^2/m^2 c^4)^{1/2} - 1] \\ &\simeq m c^2 \cdot \frac{1}{2} \frac{c^2 p^2}{m^2 c^4} = \frac{p^2}{2m}. \end{aligned}$$

E. NAINÉ BLANCHE

14. *Energie d'une naine blanche.*

Dans la mesure où l'on confond les masses des deux nucléons et où l'on néglige les masses des électrons, la masse d'un astre constitué d'éléments légers ($A = 2Z$) peut se mettre sous la forme $M = 2N m$. Dans ces conditions, on tire de (3) :

$$W = -\frac{12}{5} G m^2 \frac{N^2}{R}.$$

En utilisant l'expression (5) avec $n = N/(4\pi R^3/3)$, puis exprimant que l'énergie cinétique totale K des électrons de l'astre est égale à N fois l'énergie moyenne \bar{K} , on obtient :

$$K = \frac{3}{10} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m_e} \frac{N^{5/3}}{R^2}.$$

Les deux expressions précédentes sont bien conformes à ce qui est donné par l'énoncé, elles conduisent aux valeurs numériques :

$$\alpha = 4,46 \cdot 10^{-64} \text{ SI}, \quad \beta = 1,35 \cdot 10^{-38} \text{ SI}.$$

15. *Rayon d'une naine blanche.*

On exprime que, dans un état d'équilibre stable, l'énergie calculée précédemment est minimale. La dérivation par rapport à R conduit à :

$$R = \frac{2\beta}{\alpha} N^{-1/3},$$

d'où l'expression annoncée avec :

$$R_1 = \frac{2\beta}{\alpha} \left(\frac{M_0}{2m} \right)^{-1/3} = 7,16 \cdot 10^6 \text{ m}.$$

On peut noter qu'un astre de masse égale à celle du Soleil (333 000 M_T) donne naissance à une naine blanche dont le rayon est voisin de celui de la Terre ($R_T = 6,4 \cdot 10^6 \text{ m}$), on peut donc s'attendre à une valeur très élevée pour la masse volumique ρ_1 .

16. *Masse volumique d'une naine blanche.*

La masse volumique d'une naine blanche de masse M_0 est :

$$\rho_1 = \frac{M_0}{4\pi/3 R_1^3} = 1,30 \cdot 10^9 \text{ kg. m}^{-3},$$

soit une valeur presque 10^6 fois supérieure à celles relatives aux roches terrestres. L'expression (5) conduit à une énergie de Fermi :

$$K_F = 195 \text{ keV}.$$

En comparant cette valeur aux énergies d'ionisation des éléments qui sont de quelques eV (cf. par exemple 13,6 eV pour l'atome H), on voit que l'hypothèse suivant laquelle la matière de la naine blanche est ionisée est largement justifiée. En revanche, il n'est légitime d'employer les expressions non relativistes (5) que si les électrons ont tous des énergies cinétiques négligeables devant leur énergie de masse m_e , soit $m_e c^2 = 511 \text{ keV}$, on voit que cette approximation est médiocre (il faut toutefois noter que K_F représente la borne supérieure des énergies cinétiques, leur valeur moyenne est donnée par :

$$\bar{K} = 3 K_F / 5 = 117 \text{ keV}.$$

La masse volumique d'une naine blanche de masse M s'obtient par :

$$\rho = \frac{M}{4\pi/3 R^3}, \quad \text{avec} \quad R = R_1 \left(\frac{M}{M_0} \right)^{-1/3},$$

d'où :

$$\varrho = \varrho_1 \left(\frac{M}{M_0} \right)^2$$

Cette expression montre que, pour $M > M_0$, ϱ croît très rapidement, il en va de même de l'énergie de Fermi, on peut en déduire que l'on sort très rapidement du cadre de validité des expressions non relativistes (5). Dans les questions qui suivent, le problème propose précisément d'admettre que, pour M dépassant nettement M_0 , on atteint très vite le domaine de validité des expressions ultrarelativistes (6). Cette hypothèse, justifiable *a posteriori*, permet d'alléger considérablement l'analyse de la question de l'effondrement d'une naine blanche.

F. ETOILE A NEUTRONS

17. Energie d'une naine blanche massive.

L'emploi des expressions (6) conduit tout de suite à l'expression demandée avec :

$$\gamma = \frac{3}{4} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \hbar c = 4,56 \cdot 10^{-26} \text{ SI.}$$

18. Effondrement d'une naine blanche.

L'énergie ε de l'astre est de la forme k/R avec :

$$k = \gamma N^{4/3} - \alpha N^2.$$

On peut constater l'instabilité de l'astre pour $k < 0$ par un raisonnement direct ou bien, en traçant $\varepsilon(R)$ pour $k < 0$, noter que cette courbe présente alors un « puits de potentiel » en $R = 0$, d'où l'effondrement.

La valeur critique $k = 0$ correspond à $N^{2/3} = \gamma/\alpha$, d'où :

$$M_c = 2m \left(\frac{\gamma}{\alpha} \right)^{3/2} = \frac{3\sqrt{\pi}}{m^2} \left(\frac{5\hbar c}{16G} \right)^{3/2} = 3,43 \cdot 10^{30} \text{ kg}$$

et :

$$M_c/M_0 = 1,71.$$

Remarque :

Cette valeur, connue sous le nom de *masse de Chandrasekhar*, est ici un peu supérieure à celle qui est fournie par des modèles plus détaillés (par exemple : $M_c/M_0 = 1,46$ dans *Astrophysical Formulae* de K.-R. Lang, Springer éditeur).

Parmi les imperfections du modèle qui est ici utilisé, on notera celle qui est sans doute la principale : les astres considé-

rés sont bien sensiblement sphériques, mais certainement pas homogènes. La compression due à la gravitation est beaucoup plus sensible vers le centre que vers la périphérie. Pour plus de détails, on pourra se reporter au chapitre VIII de physique subatomique, noyaux et particules, par Luc Valentin (Hermann éditeur), ouvrage excellent qui présente de manière très accessible diverses évaluations astrophysiques, notamment celle qui fait l'objet de cette partie du présent problème.

19. Formation d'une étoile à neutrons.

Le neutron étant plus massif que le proton, les réactions indiquées ne peuvent commencer à s'amorcer que si les énergies cinétiques des électrons atteignent la valeur :

$$c^2(m_n - m_p - m_e) = 0,78 \text{ MeV.}$$

20. Caractéristiques d'une étoile à neutrons.

L'expression fournie conduit à :

$$\rho_2 = 2,6 \cdot 10^{17} \text{ kg. m}^{-3}.$$

Pour tenter de se représenter un tel ordre de grandeur, on peut par exemple noter qu'un mm^3 de cette « matière nucléaire » a même masse qu'un super-pétrolier (260 000 tonnes). La valeur de ρ_2 conduit à :

$$R_2 = 15,6 \text{ km,}$$

ce qui est bien, malgré le caractère sommaire des hypothèses, l'ordre de grandeur communément admis pour les étoiles à neutrons (ou pulsars).

G. TROU NOIR

21. Rayon de Schwarzschild.

En procédant comme il est indiqué, on constate que la vitesse de libération s'identifie à c pour un astre dont le rayon est donné par :

$$R_c = \frac{2 \text{ MG}}{c^2}.$$

On vérifie que, pour $R = R_c$, l'énergie gravitationnelle de l'astre a bien un module voisin de son énergie de masse, on a en effet, compte tenu de (3) :

$$|W| = \frac{3}{10} M c^2.$$

Remarques :

Le résultat obtenu ici est bien entièrement exact. La relativité générale montre en effet qu'un photon émis avec la fré-

quence ν_0 d'un astre est reçu à grande distance de celui-ci avec une fréquence diminuée (*effet Einstein*) donnée par :

$$\nu = \nu_0 \sqrt{1 - \frac{2MG}{c^2 R}},$$

on retrouve bien $\nu = 0$ (plus de possibilité d'émission) pour $R = R_c$. On montre par ailleurs que, au voisinage d'un astre de rayon R , les effets spécifiques de la relativité générale sont de l'ordre de R_c/R , on a par exemple $R_c/R = 1,4 \cdot 10^{-9}$ pour la Terre et $4,2 \cdot 10^{-6}$ pour le Soleil. Ces deux valeurs montrent que, hormis quelques effets bien délimités (avance du périhélie de Mercure, déviation des rayons lumineux frôlant le Soleil...), la relativité générale joue un rôle très limité dans notre environnement direct. Son intervention est au contraire déterminante à l'échelle cosmologique ou pour l'étude des objets très massifs.

22. Formation d'un trou noir.

En supposant que l'étoile à neutrons garde une masse volumique égale à ϱ_2 , on a :

$$\frac{M}{R^3} = \frac{2M_0}{R_2^3}.$$

En tirant R et en exprimant que celui-ci est égal au rayon de Schwarzschild pour la masse correspondante, on obtient :

$$\frac{M}{M_0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{R_2}{R_0} \right)^{3/2} = 8,5.$$

On notera que cette valeur est assez notablement supérieure aux ordres de grandeur de M/M_0 cités dans les ouvrages spécialisés, ceux-ci variant suivant les auteurs entre 2 et 3. Il ne faut pas s'en étonner car, à l'hypothèse de l'homogénéité de l'astre est venue s'ajouter celle de son caractère incompressible, cette dernière étant particulièrement sommaire.

J.-P. SARMANT
et les membres du Jury.

Agrégation de Sciences Physiques

(OPTION PHYSIQUE)

SESSION DE 1982

Epreuve C

PROBLEME DE PHYSIQUE

(Durée : 6 heures)

Le problème consiste en l'étude de différents systèmes permettant de mesurer le diamètre des étoiles, soit visuellement, soit par la radio-astronomie. Les parties du problème sont largement indépendantes et ne font appel qu'à des notions de physique générale.

I POUVOIRS DE RÉOLUTION THÉORIQUE ET EFFECTIF D'UN TÉLESCOPE. SPECKLE.

1.

a) On considère l'objectif d'un télescope constitué par un miroir parabolique de révolution, de sommet S, de diamètre d (fig. 1), d'axe Sz. On appelle $2\alpha_m$ l'angle sous lequel on voit le disque de diamètre d depuis le foyer F.

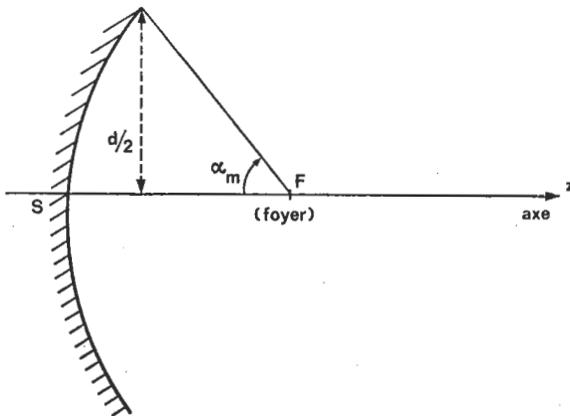


Fig. 1

Montrer que le paraboloïde est rigoureusement stigmatique pour le point à l'infini sur l'axe Sz. Existe-t-il d'autres points pour lesquels le stigmatisme est rigoureux ?

b) On désigne par C le centre de la sphère surosculatrice en S au paraboloïde (centre de courbure). On donne $SC = R$. Donner au 1^{er} ordre, en supposant α_m petit, l'expression de l'angle α_m .

Application numérique : $R = 31$ m, $d = 5$ m.

Le résultat numérique trouvé justifiera que dans tout le problème on néglige les aberrations géométriques.

c) Du fait de la turbulence atmosphérique, les plans d'onde du rayonnement émis par une étoile sont perturbés (scintillation atmosphérique). Supposons que l'on calcule la déformation de la surface d'onde que produira une différence de température ΔT entre deux masses d'air traversées par deux groupes de rayons sur une longueur l de parcours (fig. 2).

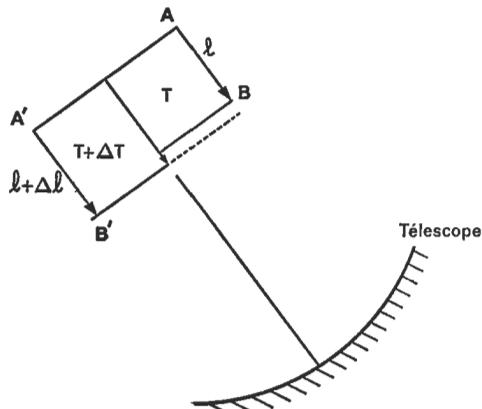


Fig. 2

En utilisant la loi de Gladstone $\frac{n-1}{\rho} = c^e$ où n est l'indice de réfraction de l'air et ρ sa masse volumique, calculer la valeur de ΔT qui produit un écart maximal de $\frac{\lambda}{4}$ du chemin optique traversé

(λ désigne la longueur d'onde dans le vide de la radiation considérée supposée monochromatique).

Application numérique :

$$n-1 = 3 \cdot 10^{-4}, \quad l = 1 \text{ m}, \quad T = 300 \text{ K}, \quad \lambda = 0,55 \text{ } \mu\text{m}.$$

Quelle conclusion en tirez-vous sur la qualité du plan d'onde reçu par le télescope ?

2. On considère un objectif de diamètre d stigmatique pour un point objet A sur son axe de révolution. La lumière utilisée sera supposée monochromatique de longueur d'onde dans le vide λ . On supposera le point A très éloigné de l'objectif.

Du fait de la diffraction par l'objectif, on observe dans le plan $A'x'y'$ perpendiculaire à l'axe en A' image de A , une distribution d'éclairement décrite par la fraction $D_P(x', y')$ (fig. 3).

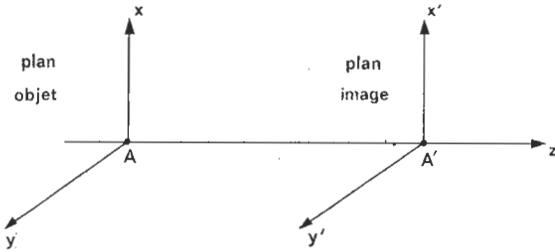


Fig. 3

a) Donner sans calcul l'allure de cette distribution d'éclairement. Quel est l'ordre de grandeur du diamètre de la tache de diffraction observée ?

Dans le cas considéré où l'étalement de l'image est dû à la seule diffraction, le calcul montre que la fonction $D_P(x', y')$ est proportion-

nelle à $\left(\frac{J_1(\chi)}{\chi}\right)^2$ où $J_1(\chi)$ est la fonction de Bessel d'ordre 1 et

$$\chi = \frac{2\pi}{\lambda} \alpha_m r' \text{ avec } r' = (x'^2 + y'^2)^{1/2} \text{ et } 2\alpha_m \text{ désignant l'angle sup-}$$

posé petit pour lequel on voit de A' le diamètre d de l'objectif.

La fonction $J_1(\chi)$ s'annule une première fois pour $\chi = 3,83$. Retrouver ainsi un résultat classique concernant la limitation du pouvoir de résolution d'un instrument d'optique du fait de la diffraction.

Application numérique :

Calculer numériquement la limite de résolution angulaire pour un objectif tel que : $d = 5$ m, pour $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$. Du fait de la turbulence atmosphérique, le pouvoir de résolution effectif dépasse rarement $0,2''$ alors que l'on construit des télescopes optiques de 6 m de diamètre. Quel est le facteur de dégradation dû à l'atmosphère ? Est-il utile de construire des télescopes optiques de grandes dimensions ?

b) On considère maintenant un objet étendu *incohérent* dans le plan Axy perpendiculaire en A à l'axe de l'objectif. La distribution de l'éclairement de l'image géométrique de l'objet serait décrite par la fonction $E(x', y')$ en l'absence de diffraction. Montrer que pour la figure de diffraction obtenue dans le plan image $A'x'y'$, la répartition de l'éclairement est donnée par la relation :

$$D_E(x', y') = \iint E(X', Y') D_P(x' - X', y' - Y') dX' dY'$$

(à un coefficient de proportionnalité près). Cette intégrale, notée $E(X', Y') \otimes D_P(X', Y')$ est le *produit de convolution* des fonctions E et D_P . On rappelle que D_P est la fonction définie à la question 1.2,

c) On indique que la transformée de Fourier de la fonction D_p , soit :

$$D_p(\alpha, \beta) = \iint D_p(x', y') e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\alpha x' + \beta y')} dx' dy'$$

est fonction monotone décroissante de $a = \frac{1}{\lambda}(\alpha^2 + \beta^2)^{1/2}$ et s'annule pour $a \geq \frac{2\alpha_m}{\lambda}$.

Justifier, en s'aidant d'une argumentation géométrique, ces propriétés de la fonction $D_p(\alpha, \beta)$.

La fonction $E(x', y')$ est supposée ne dépendre que de la seule variable x' et est en outre périodique de période (spatiale) p , l'objet étant constitué de traits d'épaisseur négligeable équidistants de la longueur p . Montrer que l'objectif se comporte, pour les fréquences spatiales, comme un filtre passe-bas dont on donnera la fréquence de coupure.

On fera le lien entre ce résultat et celui obtenu à la question 2 a).

3. L'image de diffraction décrite par la fonction $D_E(x', y')$ impressionne une plaque photographique H placée dans le plan $Ax'y'$. La transparence de la plaque ainsi obtenue après développement est de la forme :

$$t(x', y') = A - BD_E(x', y')$$

où A et B sont des constantes positives caractéristiques de l'émulsion. On réalise au moyen de H une expérience de diffraction à l'infini en envoyant perpendiculairement à H un faisceau laser de rayons parallèles, monochromatique de longueur d'onde dans le vide λ . Décrire rapidement le montage utilisé.

On néglige la diffraction par la lentille utilisée. Calculer dans ces conditions, dans la direction définie par les cosinus directeurs μ, ν , l'amplitude de l'onde diffractée. Interpréter le résultat obtenu.

4.

a) On réalise une expérience de diffraction à l'infini en envoyant un faisceau laser de rayons parallèles, monochromatique de longueur λ dans le vide, normalement à un écran percé d'un très grand nombre de petites ouvertures identiques circulaires de diamètre b réparties au hasard.

Montrer qu'on obtient dans le plan focal image de la lentille utilisée (on néglige encore la diffraction par cette lentille) une tache de diffraction dont on donnera la dimension, à l'intérieur de laquelle sont répartis aléatoirement des points brillants sur fond sombre (figure appelée « speckle »).

b) Le résultat serait-il significativement différent si les ouvertures étaient de forme et de dimensions quelconques tout en restant petites ?

c) Comment est modifié le speckle si on tient compte de la diffraction par la lentille. Montrer que la lumière est cohérente à l'intérieur d'un même grain lumineux du speckle.

5. Pour essayer d'utiliser le pouvoir de résolution théorique d'un objectif de télescope, on va étudier la figure de diffraction d'étoiles dans son plan focal image, pendant un temps court par rapport aux durées des fluctuations atmosphériques (technique d'interférométrie speckle).

a) On photographie, à l'aide d'un filtre monochromatique sélectionnant la longueur d'onde λ , l'image d'une étoile considérée comme ponctuelle. Le temps de pose est très court, de l'ordre du $1/100$ s, de sorte que pendant le temps de pose on peut négliger les variations dues à la turbulence atmosphérique, figeant ainsi la figure de diffraction à un instant donné.

La figure enregistrée est un speckle.

On suppose que la turbulence atmosphérique produit, sur une surface d'onde arrivant sur l'objectif, des différences de marches réparties aléatoirement. On admet que cela équivaut à chaque instant à une structure diffusante constituée de cellules produisant des déphasages aléatoires entre eux. La taille a d'une telle structure diffusante est de l'ordre de quelques centimètres, donc très inférieure au diamètre d de l'objectif du télescope.

Donner les ordres de grandeur de la tache de speckle et des grains brillants répartis dans cette tache.

Qu'obtiendrait-on si la durée du temps de pose était beaucoup plus grande ?

b) Le speckle observé correspond à une distribution d'éclairement décrit par une fonction $D_E(x', y')$ dans le plan focal image de l'objectif. On enregistre ce speckle sur une plaque photographique H dont la transparence est donnée par :

$$t(x', y') = A - BD_E(x', y') \quad (\text{voir question 4}).$$

On enregistre également le même speckle en traduisant la plaque photographique entre les deux poses.

La translation est parallèle à l'axe $A'x'$ et égale à une valeur x'_0 de sorte que l'éclairement est de la forme :

$$D_E(x', y') + D_E(x' - x'_0, y').$$

On réalise avec cette plaque photographique une expérience de diffraction à l'infini dans les mêmes conditions que celles indiquées à la question 4.

Montrer que l'on observe, outre une concentration de lumière sur l'image géométrique du faisceau laser, une structure de franges d'interférence, sur un fond de speckle. Calculer l'interfrange en fonction de x_0 , λ et f_1 distance focale de la lentille utilisée.

6. On observe avec le télescope une étoile double. Chaque composante est supposée ponctuelle et de même luminosité. On désigne par θ l'écart angulaire de ces deux composantes. On opère en lumière monochromatique de longueur d'onde λ . On obtient ainsi dans le plan focal image de l'objectif un enregistrement photographique de deux

speckles translétés auquel on applique la technique décrite à la question. Calculer l'interfrange correspondant. Montrer que la structure de franges n'existe plus si θ est inférieur à une valeur θ_m que l'on exprimera en fonction de λ et du diamètre d de l'objectif.

Comment varierait le contraste des franges si les deux étoiles n'avaient plus la même luminosité ? On introduira le rapport $m = \frac{B_1}{B_2}$ rapport des luminosités des composantes de l'étoile double.

7. Comme on ne sait pas construire de télescope de diamètre supérieur à 6 m et utilisable à $\lambda \simeq 0,5 \mu\text{m}$, on va utiliser deux télescopes T_1 et T_2 séparés par une distance D , en réalisant le montage de la figure 4.

A chaque instant la turbulence devant T_1 n'est pas la même que devant T_2 et les speckles produits dans le plan focal F sont différents. On suppose réalisée l'égalité des chemins optiques $SS_1M_1M_2F$ et $S_2M_4M_3M_2F$ (fig. 4).

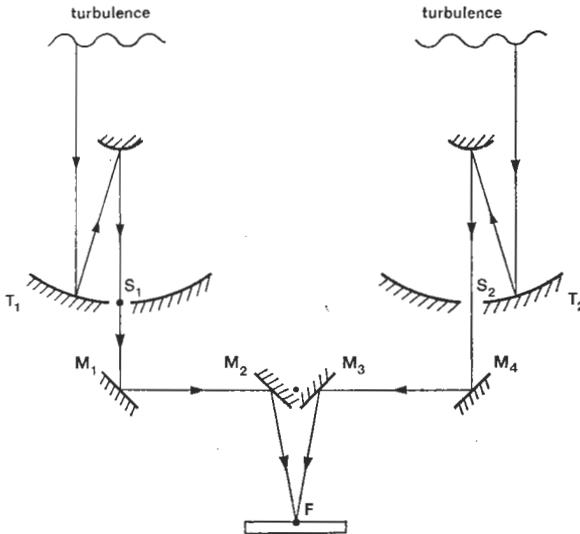


Fig. 4

a) On observe une étoile ponctuelle (donc non résolue). En se basant sur le résultat de la question 4 c), montrer que l'on observe des franges d'interférence dans les régions de recouvrement de deux grains appartenant respectivement à chacun des speckles. Calculer l'interfrange angulaire, la lumière étant supposée monochromatique de longueur d'onde λ dans le vide.

Application numérique :

$$D = 25 \text{ m}, \quad \lambda = 0,5 \mu\text{m}, \quad d = 25 \text{ cm (diamètre des miroirs).}$$

Calculer numériquement l'interfrange angulaire et la taille angulaire des grains. Conclure quant aux ordres de grandeur.

b) Ce dispositif pourrait-il être utilisé avec un ensemble de trois télescopes placés aux sommets d'un triangle équilatéral? On examinera en quelques lignes le problème de la phase relative de l'onde électromagnétique arrivant sur les différents couples de télescopes (T_1, T_2) ; (T_1, T_3) , (T_2, T_3) .

II. L'INTERFÉROMÈTRE A CORRÉLATION D'INTENSITÉ DE HANDBURY, BROWN ET TWISS.

Le principe de cet instrument est le suivant : aux foyers respectifs de deux télescopes T_1 et T_2 sont placés des détecteurs. Les photons reçus d'une étoile sont ainsi transformés en courants. On se propose d'étudier les corrélations entre les courants d'intensité i_1 et i_2 ainsi produits (fig. 5).

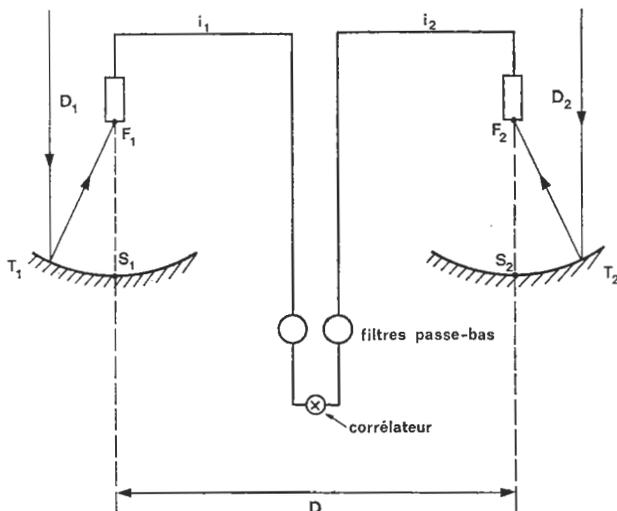


Fig. 5

A. Principe de la mesure.

P et P' sont deux points émettant de façon indépendante à la surface de l'étoile; θ est l'angle sous lequel on voit PP' depuis l'appareil. L'incidence des rayons sur les miroirs est voisine de l'incidence normale.

Soient $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \sin(\omega t + \varphi)$ et $\mathbf{E}' = \mathbf{E}'_0 \sin(\omega' t + \varphi')$ deux composantes de Fourier des champs électriques émis respectivement par P et P' et arrivant au foyer de T_1 à une date t .

1. Soient i_1 et i_2 les intensités des courants détectés aux foyers respectifs de T_1 et T_2 . On appellera K la constante des détecteurs quadratiques supposés identiques et telle que $i = K\mathbf{E}^2$. On supposera les champs \mathbf{E} et \mathbf{E}' parallèles.

Montrer que le filtrage passe-bas — on ne laisse passer que les composantes p de pulsation la plus petite — permet de trouver une expression simple du produit de corrélation de i_1 et i_2 défini comme la moyenne temporelle $\langle i_1 i_2 \rangle$ du produit $i_1 i_2$ (et accessible grâce au corrélateur).

Exprimer ce produit de corrélation lorsque $\omega \approx \omega' = \frac{2\pi c}{\lambda}$ en fonction de D , λ et θ (ainsi que K , E_0 , E'_0).

Que se passe-t-il si on écarte les deux télescopes ?

Application numérique :

La fréquence de coupure du filtre est 100 MHz, $\lambda = 0,45 \mu\text{m}$, $D = 300 \text{ m}$. Calculer la plus petite valeur de θ annulant la composante variable de $\langle i_1 i_2 \rangle$.

2. Cette méthode est-elle très efficace par rapport à celle étudiée aux questions I.7.8. ? On s'intéressera à la précision avec laquelle D doit être déterminée et à la bande de fréquences dans laquelle l'information est conservée.

B. Etude statistique des fluctuations d'intensité.

Soit N le nombre de photons atteignant un détecteur quadratique (photomultiplicateur noté PM) pendant la durée T (T représente la durée pendant laquelle le PM intègre le flux lumineux reçu) et \bar{N} la valeur moyenne de N , calculée sur un grand nombre d'intervalles de temps de même durée T .

La statistique de Bose-Einstein permet d'établir que le carré moyen des fluctuations de N est égal à :

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = \bar{N} + \frac{\bar{N}^2}{g}$$

où g est le nombre de cellules de l'espace des phases dans lesquelles sont répartis les N photons.

1. On suppose que les deux PMD_1 et D_2 reçoivent respectivement N_1 et N_2 photons appartenant à un même ensemble de g cellules de l'espace des phases et on additionne les deux signaux correspondants pour obtenir un signal unique proportionnel à $N = N_1 + N_2$. Calculer $\overline{(N - \bar{N})^2}$ et en déduire la valeur du produit de corrélation $\bar{C} = \overline{(N_1 - \bar{N}_1)(N_2 - \bar{N}_2)}$ en fonction de \bar{N}_1 , \bar{N}_2 et g .

Quelle serait la valeur de \bar{C} si les photons obéissaient à une statistique classique ?

Que devient \bar{C} si les N_1 et N_2 photons appartiennent à deux ensembles disjoints de g cellules chacun ?

2. On considère le faisceau issu d'une source étendue S tombant sur une surface S' au centre de laquelle on voit S sous un cône de demi-angle au sommet α' (fig. 6) (on suppose que S et S' sont des disques circulaires). On établit que pour les photons de ce faisceau arrivant sur S' pendant la durée T , on a :

$$g = g_T \times g_S$$

avec :

$$g_T = \frac{T}{\tau} \text{ si } T > \tau \text{ où } \tau \text{ est la durée de cohérence ;}$$

$$g_T = 1 \text{ si } T < \tau,$$

$$g_S = \frac{S'}{S'_1} \text{ si } S' > S'_1 \text{ où } S'_1 \text{ est l'aire de cohérence ;}$$

$$g_S = 1 \text{ si } S' < S'_1.$$

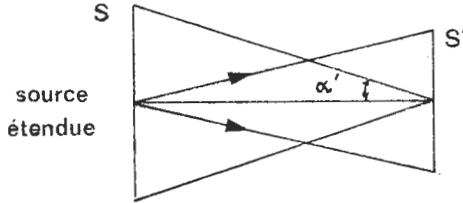


Fig. 6

a) Justifier brièvement que pour une dimension fixée de la source (α' fixé), le diamètre de l'aire de cohérence soit de l'ordre de $\frac{\lambda}{\alpha'}$, λ étant la longueur d'onde moyenne de la lumière émise par la source.

b) Les deux télescopes étant pointés vers une étoile de diamètre apparent non nul (résoluble), on augmente progressivement la distance D à partir d'une valeur très petite.

Comment varie \bar{C} en fonction de D ?

Application numérique :

$$D = 188 \text{ m, } \lambda = 430 \text{ nm.}$$

C. Propagation par fibres optiques.

En vue de comparer la méthode précédente avec une méthode optique, on envisage de transmettre par des fibres optiques, sur des distances de l'ordre du km, le signal lumineux reçu par les télescopes. En effet, une transmission directe dans l'air serait perturbée par les gradients thermiques rencontrés sur des distances de cet ordre.

La fibre est assimilable à un cylindre de révolution ; elle est constituée d'un milieu transparent d'indice de réfraction n .

1. On suppose le milieu homogène de sorte que l'indice de réfraction $n(\lambda)$ ne dépend que de la longueur d'onde λ (dans le vide).

a) Montrer qu'il ne peut y avoir cohérence que pour une bande de fréquence $\nu_0 \pm \Delta\nu$ très petite. On considérera un rayon appartenant à un plan méridien et faisant un angle γ très petit avec l'axe et on

calculera $\frac{\Delta v}{v_0}$ en fonction de la longueur l de la fibre et de $\frac{dn}{d\lambda}$.

Application numérique :

$$\frac{dn}{d\lambda} = -0,012 \mu\text{m}^{-1}, \quad l = 1 \text{ km}.$$

b) La lumière étant monochromatique, montrer que pour un faisceau de demi-ouverture γ la longueur de la fibre est également limitée si on veut obtenir une image obéissant au critère de Rayleigh.

Application numérique :

Calculer la longueur maximale pour $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$, $n = 1,5$, $\gamma = 1''$.

2. On suppose dans la suite que l'indice $n(r, \lambda)$ est fonction seulement de la distance r à l'axe de la fibre et de λ .

On rapporte la fibre à des coordonnées cylindriques r, θ, z .

On appelle s l'abscisse curviligne d'un point $M(r, \theta, z)$ sur un rayon lumineux et \mathbf{u} le vecteur unitaire de la tangente en M au rayon lumineux orienté dans le sens de propagation de la lumière (fig. 7).

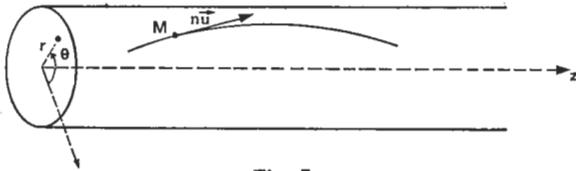


Fig. 7

On rappelle l'énoncé de la loi de Descartes pour un milieu non homogène isotrope : si M' est un point infiniment voisin de M sur le rayon lumineux, le vecteur $d(n\mathbf{u})$, accroissement du vecteur $n\mathbf{u}$ entre M et M' , est perpendiculaire à la surface d'indice constant passant par M .

Etablir la relation : $\frac{d(n\mathbf{u})}{ds} = \text{grad } n$ et en déduire les relations d'Euler :

$$\frac{d}{ds} \left(n \frac{dr}{ds} \right) - n r \left(\frac{d\theta}{ds} \right)^2 = \frac{\partial n}{\partial r}$$

$$\frac{d}{ds} \left(n r^2 \frac{d\theta}{ds} \right) = \frac{\partial n}{\partial \theta} = 0$$

$$\frac{d}{ds} \left(n \frac{dz}{ds} \right) = \frac{\partial n}{\partial z} = 0$$

3. On cherche une loi de variation de l'indice telle qu'il y ait focalisation d'un faisceau monochromatique issu d'un point du plan d'entrée $z = 0$.

Soit un rayon incident en O satisfaisant aux « conditions initiales » :

$$r = z = 0, \left(\frac{d\vartheta}{dz} \right)_0 = 0, \left(\frac{dr}{dz} \right)_0 = \operatorname{tg} \gamma.$$

a) Montrer qu'un tel rayon reste dans un plan méridien.

b) On suppose que la tangente au rayon devienne parallèle à l'axe Oz de la fibre au point $r = r_m, z = z_0$. Montrer que l'indice de réfraction satisfait à la relation :

$$\int_0^r \frac{dr}{\sqrt{\frac{n^2(r)}{n^2(r_m)} - 1}} = z.$$

c) Montrer que si la loi de variation de l'indice est :

$$n(r) = \frac{n(0)}{\operatorname{ch} \frac{2\pi r}{L}},$$

z_0 s'exprime en fonction uniquement de L.

Qu'en déduit-on pour les rayons incidents en O ?

d) Etablir l'équation des rayons :

$$r(z, \gamma) = \frac{L}{2\pi} \operatorname{Arg} \operatorname{sh} \left(\operatorname{tg} \gamma \sin \frac{2\pi z}{L} \right).$$

4. On considère à présent un point source :

$$z = 0, \quad r = r_0 = \sqrt{x_0^2 + y_0^2}, \quad \vartheta = \vartheta_0$$

et un rayon issu de ce point faisant les angles $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ avec Ox, Oy, Oz respectivement.

a) Montrer que les équations d'Euler conduisent aux équations :

$$\begin{aligned} n(r) \frac{dz}{ds} &= n(r_0) \cos \gamma_0 \\ \frac{d^2 r}{dz^2} - r \left(\frac{d\vartheta}{dz} \right)^2 &= \frac{1}{2 \cos^2 \gamma_0 n^2(r_0)} \frac{d}{dr} [n^2(r)] \\ r^2 \frac{d\vartheta}{dz} &= \frac{x_0 \cos \beta_0 - y_0 \cos \alpha_0}{\cos \gamma_0}. \end{aligned}$$

b) Etablir les relations :

$$z = \int_{r_0}^r \frac{dr}{\sqrt{\frac{1}{\cos^2 \gamma_0} \frac{n^2}{n^2(r_0)} - 1 - \frac{(x_0 \cos \beta_0 - y_0 \cos \alpha_0)^2}{r^2 \cos^2 \gamma_0}}}$$

$$\theta - \theta_0 = \frac{x_0 \cos \beta_0 - y_0 \cos \alpha_0}{\cos \gamma_0} \int_0^z \frac{dz}{r^2(z)}$$

c) L'indice n varie toujours suivant la loi :

$$n(r) = \frac{n(0)}{\operatorname{ch} \frac{2\pi r}{L}}$$

En se limitant aux rayons dans un plan méridien, montrer que le point source admet une image que l'on déterminera.

En déduire une propriété remarquable des milieux dont l'indice varie en $\frac{1}{\operatorname{ch} \frac{2\pi r}{L}}$ (milieux autofocalisants).

d) En réalité, on sait seulement réaliser des milieux d'indice $n \approx n(0) (1 - A r^2)$ où A est une constante, qu'on peut considérer comme un développement limité à deux termes de l'expression

$$n = \frac{n(0)}{\operatorname{ch} \frac{2\pi r}{L}}. \text{ Montrer que l'équation d'un rayon lumineux inci-}$$

dent parallèle à l'axe Oz ($r = r_m$ pour $z = 0$), obéit à l'équation approchée :

$$r(z) = r_m \cos \left(\frac{\sqrt{2A} z}{1 - A r_m^2} \right)$$

et que ces rayons particuliers ne sont pas focalisés en un seul point, mais sur une longueur $\Delta f = \frac{\pi^2 r_m^2}{2L}$. Quelle est l'aberration longitu-

dinale relative ? Quelle serait-elle au foyer suivant ?

Application numérique :

$$\text{Calculer } \Delta f \text{ pour } r_m = 0,1 \text{ mm (rayon de la fibre), } \left| \frac{\Delta n}{n(0)} \right|_{\max} = 10^{-4}.$$

Conclure quant à l'utilisation d'un tel système de fibres optiques sur des distances de l'ordre du kilomètre.

III.

Pour améliorer encore la résolution, on considère un dispositif à deux miroirs paraboliques de diamètre d séparés par une distance D considérable ($D = 10^4$ km) (fig. 8).

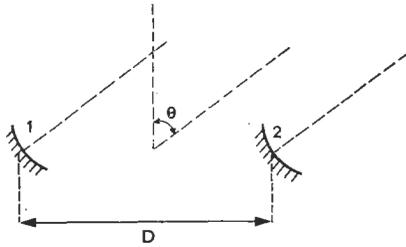


Fig. 8

1.

a) Calculer la différence de chemin optique entre les miroirs pour une source émettant à la fréquence ν et faisant l'angle θ avec l'axe de symétrie du système, et en déduire les champs électriques sinusoïdaux \mathbf{E}_1 et \mathbf{E}_2 au foyer de chacun des télescopes.

Montrer que pour pouvoir corrélérer ces deux champs et obtenir une résolution de l'ordre de $\frac{\lambda}{D}$, il est nécessaire de travailler en lumière quasi monochromatique.

Application numérique :

$$\lambda = 1,3 \text{ cm}, \quad D = 10^4 \text{ km}.$$

Calculer l'ordre de grandeur de $\delta\lambda$.

b) Pour pouvoir comparer les signaux reçus en 1 et 2, on effectue un hétérodynage, c'est-à-dire que l'on additionne sur un élément très fortement non linéaire, le champ \mathbf{E}_1 (ou \mathbf{E}_2) avec un champ $\vec{\varepsilon}_1$ (ou $\vec{\varepsilon}_2$) d'amplitude et de fréquence rigoureusement constantes et on étudie leurs battements.

On synchronise les oscillateurs locaux (maser à hydrogène par exemple de stabilité absolue 10^{-13} pendant quelques jours) pour pouvoir comparer les signaux reçus en 1 et 2. Cette stabilité permet d'effectuer des observations pendant plusieurs heures d'affilée.

Peut-on ainsi espérer mesurer la dérive des continents ? Pour évaluer la vitesse moyenne de dérive, on supposera que l'Afrique et l'Amérique ne formaient qu'un seul continent il y a $5 \cdot 10^8$ ans et que leur vitesse d'éloignement est restée constante depuis cette date.

c) Pour effectuer le mélange des champs E_1 et $\vec{\varepsilon}_1$, on utilise un mélangeur à effet Josephson dont la caractéristique statique (i, V) est représentée sur la fig. 9.

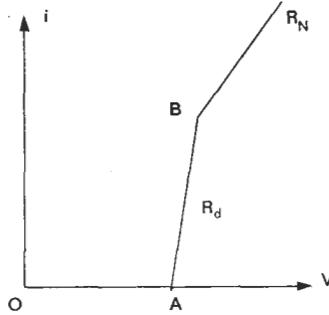


Fig. 9

Montrer qu'en polarisant convenablement la jonction, on peut effectivement utiliser ce dispositif pour un hétérodynage (par exemple en décomposant en composantes de Fourier la réponse du système à l'onde $\vec{\varepsilon}_1$ de fréquence pure).

2. En fait, une jonction utilisée comme mélangeur est fortement perturbée par l'effet Josephson classique, tandis que l'on utilise seulement la composante effet tunnel (mélangeur à courant de quasi-particules) pour l'hétérodynage. On se propose de mettre en équations simples ce dispositif : la barrière P sera plane et infiniment mince et on suppose que la jonction est formée de deux supraconducteurs remplissant l'espace de part et d'autre de la barrière d'oxyde (quelques Å d'épaisseur) assimilée à un plan P d'épaisseur négligeable et d'abscisse $z = 0$ (fig. 10).

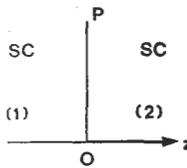


Fig. 10

On introduit les grandeurs et notations suivantes :

$$\psi_1(x, y, z, t) = \varrho_1(x, y, z, t)^{1/2} e^{i\nu_1(x, y, z, t)};$$

ψ_1 est la fonction d'onde associée au supraconducteur dans la région I.

$\varrho_1 = \overline{\psi_1 \psi_1}$ densité particulière des paires d'électrons supraconducteurs (charge $q = 2e$, masse m_d).

On définit de même ψ_2, ϱ_2, ν_2 .

Le problème est déterminé par :

$$\Phi(x, y, t) = v_2(x, y, +0, t) - v_1(x, y, -0, t)$$

variation de la phase au passage de P.

B_x et B_y composantes tangentielles du champ magnétique dans la jonction.

$V(x, y, t) = V_1(x, y, +0, t) - V_2(x, y, -0, t)$ différence de potentiel aux bornes de la barrière.

$j_z(x, y, t)$ densité de courant à travers la barrière.

a) On rappelle l'expression :

$$\mathbf{j} = \frac{q}{m_d} \left[\frac{i\hbar}{2} (\psi \mathbf{grad} \bar{\psi} - \bar{\psi} \mathbf{grad} \psi) - q \mathbf{A} \psi \bar{\psi} \right]$$

dont on déduira :

$$\mathbf{grad} v = \frac{q}{\hbar} \left(\mathbf{A} + \frac{m_d}{q^2 \rho} \mathbf{j} \right).$$

Etablir les relations :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{qd}{\hbar} B_y(x, y, t), \quad \frac{\partial \Phi}{\partial y} = -\frac{qd}{\hbar} B_x(x, y, t)$$

où on a posé :

$$dB_i(x, y, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} B_i(x, y, z, t) dz$$

l'indice i se rapportant aux composantes x ou y . On négligera les contri-

butions des termes en $\frac{\partial j_z}{\partial x}$ et $\frac{\partial j_z}{\partial y}$.

Quelle est la signification physique de d ?

b) Le couplage entre ψ_1 et ψ_2 à travers la jonction est exprimé par les équations :

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = U_1 \psi_1 + K \psi_2$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = K \psi_1 + U_2 \psi_2$$

où K est une constante caractéristique de la jonction.

Montrer que $U_1 - U_2 = qV$ et qu'avec une origine convenable du potentiel électrique, on a au voisinage de la barrière :

$$\frac{\partial Q_1}{\partial t} = \frac{2K}{h} \sqrt{Q_1 Q_2} \sin \Phi \quad \frac{\partial Q_2}{\partial t} = -\frac{2K}{h} \sqrt{Q_1 Q_2} \sin \Phi$$

$$\frac{\partial v_1}{\partial t} = -\frac{K}{h} \sqrt{\frac{Q_2}{Q_1}} \cos \Phi - \frac{qV}{2h} \quad \frac{\partial v_2}{\partial t} = -\frac{K}{h} \sqrt{\frac{Q_1}{Q_2}} \cos \Phi + \frac{qV}{2h}$$

c) En déduire que l'on peut écrire j_z sous la forme :

$$j_z = j_J \sin \Phi$$

où j_J est une constante caractéristique de la jonction et dont on ne demande pas l'expression.

d) En appelant C_s la capacité par unité de surface de la jonction, établir à partir d'une équation de Maxwell l'équation :

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = \frac{1}{\lambda_J^2} \sin \Phi$$

avec :

$$v = (\mu_0 C_s d)^{-1/2} \quad \text{et} \quad \lambda_J = \left(\frac{h}{\mu_0 q j_J d} \right)^{1/2}$$

Application numérique :

Calculer λ_J pour $d = 8 \cdot 10^{-8} \text{ m}$, $j_J = 5 \cdot 10^5 \text{ A. m}^2$.

3. Effet Josephson en courant continu.

a) On établit un champ magnétique extérieur uniforme; on néglige le champ magnétique propre du courant et on prend $V = 0$.

Montrer que I_J , intensité du courant qui traverse la jonction, est donnée par la partie imaginaire de :

$$J_J = \iint_{\text{surface de la jonction}} j_J e^{\frac{i q d}{h} (x B_y - y B_x)} dS.$$

b) Calculer I_J pour une jonction rectangulaire de dimensions a_x et a_y .

Montrer que si $B_x = 0$, on obtient :

$$|I_J| = I_{J0} \left| \frac{\sin \frac{\pi}{2} \frac{\varphi}{\varphi_0}}{\frac{\pi}{2} \frac{\varphi}{\varphi_0}} \right|$$

φ_0 étant un quantum de flux magnétique (que l'on exprimera en fonction de h et q) et φ un flux magnétique que l'on calculera. Donner la valeur numérique de φ_0 .

Comment varie $|I_J|$ avec B_y ?

Application numérique :

$B_y = 1,25 \cdot 10^{-4}$ T, $a_x = 0,25$ mm, $d = 30$ nm. Calculer $|I_J|$.

c) Si on tient compte du champ magnétique créé par le courant, écrire l'équation différentielle à laquelle obéit $\Phi(y)$ lorsque x n'intervient pas. Que représente alors λ_J ?

4. Effet Josephson en courant alternatif sinusoïdal.

a) Le champ magnétique extérieur est nul et on néglige le champ magnétique propre du courant. On prend :

$$V = V_0 = \text{cte.}$$

Calculer la pulsation ω_0 des oscillations de j_z .

Application numérique :

Calculer ω_0 pour $V_0 = 10^{-3}$ V.

b) On a les mêmes hypothèses pour le champ magnétique, mais :

$$V = V_0 + V_1 \cos \omega t \quad \text{avec} \quad V_1 \ll V_0.$$

Calculer j_z et sa valeur moyenne temporelle. Cas où $\omega = \omega_0$.

c) La jonction reçoit une onde électromagnétique, la perturbation apportée par l'onde étant supposée faible, on écrira :

$$\Phi(x, y, t) = \Phi_0(x, y) + \Phi_1(x, y, t) \quad \text{avec} \quad |\Phi_1| \ll |\Phi_0|.$$

On prend : $\Phi_1 = \Phi_{10} e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$.

Déterminer l'équation satisfaite par la fonction Φ_0 et montrer que ω satisfait à une relation de dispersion de la forme : $\omega^2 = k^2 v^2 + \omega_p^2$, v étant la vitesse définie à la question III.2. d. Exprimer ω_p en fonction de v , λ_J et Φ_0 .

Application numérique :

$$\text{Calculer } \omega_p \text{ pour } \cos \Phi_0 = \frac{1}{2}, \quad \lambda_J = 10^{-4} \text{ m}, \quad v = \frac{c}{25}.$$

d) Montrer que l'on peut en principe éliminer le courant parasite (proportionnel à $\sin \Phi_0$) par application d'un champ magnétique stationnaire.

IV. COMPARAISON DES MÉTHODES PRÉCÉDENTES AVEC L'ÉTUDE DE LA DIFFRACTION SUR LE BORD LUNAIRE ET LES SCINTILLATIONS INTERSTELLAIRES.

1. Lors de son mouvement apparent sur la sphère céleste, la lune peut occulter des étoiles ou des radiosources. On supposera le bord lunaire parfaitement régulier, et on déterminera comment la figure de

diffraction de Fresnel au niveau de la terre par le bord lunaire permet d'augmenter le pouvoir de résolution du télescope utilisé.

2. Le plasma interstellaire n'est pas uniforme et homogène. On peut le supposer contenir en moyenne $\langle n_e \rangle$ électrons par unités de volume, et des inhomogénéités de dimensions a et de densité électronique $\langle n_e \rangle \pm \langle \Delta n_e^2 \rangle^{1/2}$ (en fait les inhomogénéités ont des dimensions et une densité électronique de distributions gaussiennes avec variances respectives a et $\langle \Delta n_e^2 \rangle^{1/2}$).

On suppose que les inhomogénéités sont contenues dans une couche plane située à mi-distance entre l'objet céleste et l'observateur terrestre. Si une onde plane de phase $\Phi_0(x, y)$, de longueur d'onde λ arrive sur l'écran situé dans le plan $z = 0$, la phase en tout point (x, y) après traversée de l'écran peut s'écrire $\Phi(x, y) = \Phi_0(x, y) + \Delta\Phi$ avec

$$\langle \Delta\Phi^2 \rangle = r_e^2 \lambda^2 \langle \Delta n_e^2 \rangle a L \sqrt{2\pi} \text{ où :}$$

$$r_e = 2.8 \times 10^{-15} \text{ m (rayon classique de l'électron),}$$

$$L = \text{distance observateur — objet céleste.}$$

Si on décompose l'onde transmise en une somme infinie d'ondes planes élémentaires déviées chacune d'un angle θ par rapport à l'onde plane incidente, on obtient une distribution d'angles θ dont la valeur moyenne θ_s est donnée par la relation :

$$\theta_s = \sqrt[4]{2\pi r_e \langle \Delta n_e^2 \rangle^{1/2}} \left(\frac{L}{a} \right)^{1/2} \frac{\lambda^2}{2\pi}$$

a) Quelle est la différence de chemin optique entre les rayons diffractés et le chemin direct ?

En déduire que les intensités reçues par l'observateur à deux fréquences ν et $\nu + \delta\nu$ ne sont corrélées que si $\delta\nu$ est inférieur à une fréquence f_ν que l'on calculera en fonction de $a, \nu, L, \langle \Delta n_e^2 \rangle, r_e, e$.

b) Quelle serait la forme d'une impulsion émise par la source céleste comme une fonction de Dirac, après son passage à travers l'écran ?

c) Quelle sera la dimension de la tache de diffraction observée par l'astronome (on pourra distinguer les cas de Fraunhofer et de Fresnel) ?

Quel est le diamètre angulaire maximum des sources pouvant donner lieu à des scintillations interstellaires ?

d) Si des bulles de plasma se déplacent à une vitesse V perpendiculairement à la ligne de visée, calculer un temps caractéristique τ_ν des fluctuations d'intensité.

Calculer θ_s , puis L .

Application numérique :

$$a = 10^9 \text{ m,}$$

$$\langle n_e \rangle = 0.03 \text{ cm}^{-3},$$

$$f_\nu = 10^5 \text{ Hz,}$$

$$\tau_\nu = 30 \text{ s,}$$

$$V = 2 \times 10^5 \text{ ms}^{-1},$$

$$\nu = 1.4 \text{ GHz.}$$

Quelles conclusions en tirez-vous ? Connaissez-vous des objets célestes susceptibles de « scintiller interstellament » ?

SOLUTION

I. POUVOIRS DE RÉOLUTION THÉORIQUE ET EFFECTIF D'UN TÉLESCOPE. SPECKLE.

1.

a) Il s'agit d'une propriété classique de la parabole : pour deux points H et H' d'un même plan d'onde, les chemins optiques (H I F) et (H' I' F') sont égaux, d'où le résultat demandé.

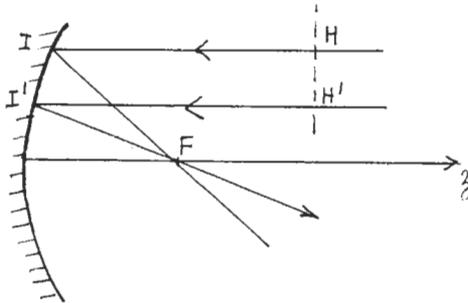


Fig. 1

b) L'équation cartésienne de la parabole est :

$$y^2 - 2pz = 0 \quad \text{avec} \quad p = R = \overline{SC}$$

d'où la distance focale $f = \overline{SF} = \frac{R}{2}$ et :

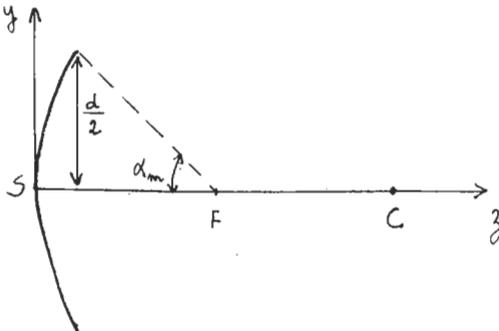


Fig. 2

$$\alpha_m = \frac{d/2}{R/2} = \frac{d}{R} = \frac{d}{2f},$$

soit numériquement : $\alpha_m = \frac{5}{31} = 0,16$ radian.

c) De la loi de Gladstone, on tire :

$$\frac{\Delta n}{n-1} = \frac{\Delta \rho}{\rho} \quad \text{avec :} \quad \frac{\Delta \rho}{\rho} = -\frac{\Delta T}{T}$$

d'où pour la variation ΔL du chemin optique :

$$|\Delta L| = l \Delta n = \frac{(n-1)l |\Delta T|}{T} = \frac{\lambda}{4},$$

soit numériquement : $|\Delta T| = \frac{0,55 \cdot 10^{-6} \times 3 \cdot 10^2}{4 \times 3 \cdot 10^{-4}} = 0,14$ K.

On en déduit que les fluctuations de température de l'atmosphère dégradent fortement les images télescopiques.

2.

a) On observe pour l'objet ponctuel A, une tache de diffraction (tache d'Airy).

L'éclairement s'annule une première fois pour :

$$\frac{2\pi}{\lambda} \alpha_m r' = 3,83 \Rightarrow r' = 0,61 \frac{\lambda}{\alpha_m} = 1,22 \frac{\lambda f}{d}$$

résultat très classique de la théorie de la diffraction à l'infini par une ouverture circulaire.

Application numérique :

$$r' \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ m} \quad \text{soit} \quad \frac{r'}{f} \approx 10^{-7} \text{ radian.}$$

Pour $d = 6$ m, $1,22 \frac{\lambda}{d} \approx 10^{-7}$ radian à comparer à $0,2'' \approx 10^{-6}$ radian, d'où un facteur de dégradation dû à l'atmosphère d'environ 10.

b) L'objet étendu étant incohérent, la répartition d'éclairement de l'image s'obtient en ajoutant les éclaircements correspondant aux distributions d'éclairement image relatives aux différents points de l'objet.

A l'élément d'image géométrique $dX' dY'$ centré au point de coordonnées X', Y' dans le plan $Ax'y'$, correspond la distribution d'éclairement $D_P(x' - X', y' - Y')$ $E(X', Y') dX' dY'$, d'où par sommation, la répartition totale d'éclairement correspondant à l'objet étendu :

$$D_E(x', y') = \iint E(X', Y') D_P(x' - X', y' - Y') dX' dY'$$

produit de convolution des fonctions E et D_P et que nous notons : $E \otimes D_P$.

c) La fonction $D_P(x', y')$ est de la forme :

$$D_P(x', y') = A_P(x', y')^2$$

où la fonction *réelle* $A_P(x', y')$ représente l'amplitude de diffraction de l'onde diffractée par l'objectif pour un objet ponctuel à l'infini sur l'axe, de sorte que :

$$A_P(x', y') = \iint O(\alpha, \beta) e^{-2\pi i/\lambda (\alpha x' + \beta y')} d\alpha d\beta.$$

Dans cette relation α, β sont les paramètres directeurs des droites MA' joignant un point M de l'objectif à l'image géométrique ponctuelle A' (sur l'axe); ces paramètres caractérisent ainsi un point M quelconque du miroir (fig. 3). La fonction $O(\alpha, \beta)$

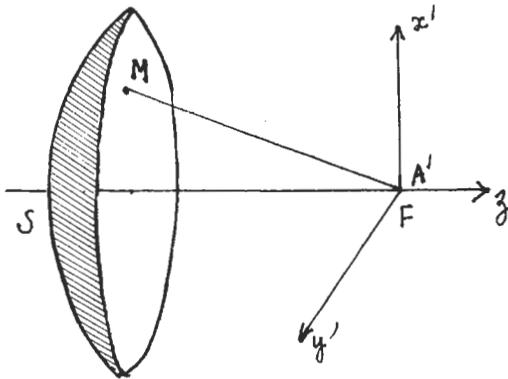


Fig. 3. — Les coordonnées du point M du miroir sont : $x' = f\alpha$,
 $y' = f\beta, -f$.

dépend de l'objectif. Pour un objectif n'introduisant d'un point à l'autre ni variations de phases ni variations d'absorption, la fonction $O(\alpha, \beta)$ est constante. Si, en outre, l'objectif est limité par un contour circulaire, $O(\alpha, \beta)$ est constante à l'intérieur de la circonférence limitée par la demi-ouverture angulaire α_m . (Le

calcul montre que, dans ce cas, $A_p(x', y')$ est proportionnelle à $\frac{J_1(x)}{x}$ avec $x = \frac{2\pi}{\lambda} r' \alpha_m$.

Compte tenu de l'expression intégrale de $A_p(x', y')$, on peut écrire :

$$D_P(\alpha, \beta) = \iint A_p(x', y') e^{2\pi i/\lambda (\alpha x' + \beta y')} \left[\iint O(\alpha', \beta') e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (\alpha' x' + \beta' y')} d\alpha' d\beta' \right] dx' dy'$$

soit :

$$D_P(\alpha, \beta) = \iint O(\alpha', \beta') \left[\iint A_p(x', y') e^{\frac{2\pi i}{\lambda} [(\alpha - \alpha') x' + (\beta - \beta') y']} dx' dy' \right] d\alpha' d\beta'.$$

L'intégrale entre crochets représente la fonction :

$$O(\alpha - \alpha', \beta - \beta'),$$

de sorte que :

$$D_P(\alpha, \beta) = \iint O(\alpha', \beta') O(\alpha - \alpha', \beta - \beta') d\alpha' d\beta'.$$

Du fait de la symétrie de révolution :

$$O(\alpha - \alpha', \beta - \beta') = O(\alpha' - \alpha, \beta' - \beta).$$

Cette dernière fonction est identique à $O(\alpha', \beta')$ à la translation α, β près. La fonction $D_P(\alpha, \beta)$ est ainsi proportionnelle à l'aire d'intersection des circonférences de rayon α_m et dont les centres sont séparés par la translation α, β (fig. 4). Cette pro-

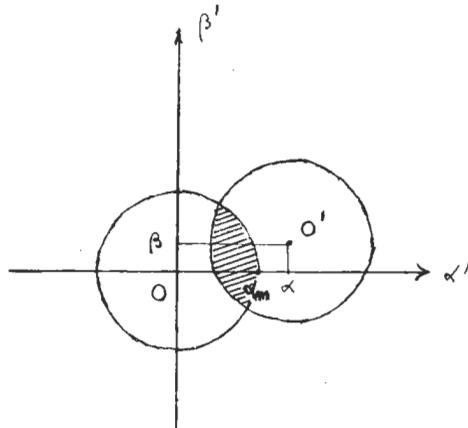


Fig. 4

priété découle de celle de la fonction $O(\alpha', \beta')$, constante à l'intérieur de la circonférence de rayon α_m et nulle en dehors. $D_p(\alpha, \beta)$ est fonction monotone décroissante de la distance $\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$ des centres des deux circonférences et s'annule pour $\sqrt{\alpha^2 + \beta^2} = 2\alpha_m$, soit $a = \frac{2\alpha_m}{\lambda}$.

Cette fonction $D_p(\alpha, \beta)$ est appelée *fonction de transfert de modulation* (FTM) de l'objectif.

Nous considérons une fonction éclairment $E(X')$ de période spatiale p pour l'image géométrique de l'objet. La fonction $E(X')$ peut être décomposée en une somme de fonctions sinusoïdales

de fréquences spatiales $\frac{1}{p}, \frac{2}{p}, \dots, \frac{n}{p}, \dots$. La transformée de

Fourier $E(\alpha, \beta)$ de chaque composante sinusoïdale donne un pic

(« fonction » de Dirac) correspondant à $\alpha = \pm \lambda \frac{n}{p}, \beta = 0$, soit

pour $a = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} = \frac{n}{p}$.

La transformée de Fourier $D_E(\alpha, \beta)$ de la fonction $D_E(x', y')$ a pour expression :

$$D_E(\alpha, \beta) = E(\alpha, \beta) \cdot D_p(\alpha, \beta)$$

car la TF d'un produit de convolution est égale au produit des TF des fonctions convoluées.

Les pics de Dirac correspondant aux fréquences spatiales

$\frac{n}{p} > \frac{2\alpha_m}{\lambda}$ sont donc annulés par la FTM $D_p(\alpha, \beta)$: la fonction $D_E(\alpha, \beta)$, TF de la distribution d'éclairment $D_E(x', y')$ ne comporte pas de pics de fréquences supérieures à $\frac{2\alpha_m}{\lambda}$.

La fonction $D_E(x', y')$ ne comporte donc pas de composantes sinusoïdales de fréquences supérieures à $\frac{2\alpha_m}{\lambda}$. L'objectif se

comporte, du fait de la diffraction, comme un filtre passe-bas. Finalement, l'instrument ne laisse voir que les détails de dimen-

sions supérieures à $p_m = \frac{\lambda}{2 \alpha_m}$ qui est évidemment l'ordre de grandeur de la tache d'Airy.

3. On observe la figure de diffraction dans le plan focal image d'une lentille. Il s'agit de diffraction « à l'infini ».

Dans la direction définie par les paramètres directeurs μ, ν l'amplitude $A(\mu, \nu)$ de l'onde diffractée par la plaque a pour expression :

$$\begin{aligned} A(\mu, \nu) &= K \iint t(x', y') e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mu x' + \nu y')} dx' dy' \\ &= K \iint [A - B D_E(x', y')] e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mu x' + \nu y')} dx' dy' \end{aligned}$$

avec :

$$D_E(x', y') = E \otimes D_P,$$

d'où :

$$A(\mu, \nu) = K \iint A e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mu x' + \nu y')} dx' dy' - KB [TF(E \otimes D_P)],$$

soit :

$$A(\mu, \nu) = KA \delta(\mu, \nu) - KB TF(E) \cdot TF(D_P).$$

Le premier terme du second membre de cette égalité correspond à l'image ponctuelle, dans le plan focal d'observation, du faisceau laser. Le deuxième terme traduit l'effet diffractant de la structure. Ce terme est égal au produit de la TF de la fonction E par la FTM de l'objectif. Le terme de diffraction s'annule ainsi pour $\sqrt{\mu^2 + \nu^2} > 2 \alpha_m$.

4.

a) A chaque petite ouverture correspond dans la direction μ, ν une amplitude diffractée :

$$a_k(\mu, \nu) = \mathcal{A}(\mu, \nu) e^{i\varphi_k(\mu, \nu)}$$

La fonction $\mathcal{A}(\mu, \nu)$ est commune à toutes les ouvertures et décrit la tache de diffraction d'une ouverture. Les phases $\varphi_k(\mu, \nu)$ constituent un ensemble de valeurs aléatoires, ce qui traduit la répartition aléatoire des ouvertures diffractantes. L'amplitude totale diffractée dans la direction μ, ν a pour expression :

$$a(\mu, \nu) = \mathcal{A}(\mu, \nu) \sum_{k=1}^N e^{i\varphi_k(\mu, \nu)}$$

La figure observée s'inscrit dans la tache de diffraction d'une ouverture [correspondant à l'amplitude $\mathcal{A}(\mu, \nu)$].

La somme $\sum_{k=1}^N e^{i\varphi_k}$ représente l'addition dans le plan complexe de N vecteurs de norme unité et d'orientation aléatoire (marche au hasard). On obtient donc un phénomène d'interférences aléatoires.

La valeur maximale N du module de la somme est obtenue pour des valeurs particulières de la direction (μ, ν) réparties au hasard et très peu nombreuses. Pour toutes les autres directions, la marche aléatoire conduit à des modules faibles (réf. 1).

On observe donc dans la tache de diffraction des points brillants répartis au hasard sur fond sombre ; une telle figure est appelée « speckle ».

b) La figure de speckle ne dépend pas significativement de la forme des ouvertures. Le problème se ramène toujours à une marche aléatoire dans le plan complexe, à la différence ici, par rapport au cas précédent, que les nombres complexes sommés ont des modules différents.

c) La lentille joue le rôle de filtre passe-bas pour les fréquences spatiales. Pour une direction μ, ν correspondant à un point brillant du speckle, la diffraction par la lentille a pour effet d'élargir ce point en une tache de dimensions de l'ordre de $\frac{\lambda f}{d}$, formant ainsi un « grain » de speckle. La cohérence de la lumière diffractée dans un grain de speckle découle du principe d'Huygens-Fresnel qui n'introduit aucune incohérence de phase dans la lumière diffractée.

La probabilité pour que le module A de l'amplitude résultante soit inférieure à une valeur donnée A_0 obéit à une loi de probabilité dite de Rayleigh (voir réf. 1).

5.

a) La dimension de la tache de speckle est fixée par la dimension a des turbulences et vaut $\lambda f/a$.

Les grains de speckle, de dimension λ/d sont donc, pour $d = 5$ m et $a = 0,1$ m en moyenne, 50 fois plus petits que la tache qui les contient.

Si la durée du temps de pose est grande devant la durée des turbulences, on observe une superposition aléatoire de figures du type de celles observées précédemment, c'est-à-dire une tache à peu près uniformément éclairée dont la taille est fixée par la dimension moyenne des turbulences. Dans la pratique, les turbu-

lences atmosphériques ne permettent pas de profiter du pouvoir de résolution de l'objectif du télescope.

b) Cette question expose dans son principe la technique d'interférométrie de speckle (réf. 1).

L'amplitude de l'onde diffractée dans la direction μ, ν a pour expression d'après la question 3 :

$$A(\mu, \nu) = \dots \\ \dots KA \delta(\mu, \nu) - KB \cdot TF(E) \cdot TF[D_P(x', y') + D_P(x' - x'_0, y')].$$

Le terme $KA \delta(\mu, \nu)$ correspond à l'image géométrique du faisceau laser.

Etudions le second terme :

$$TF[D_P(x' - x'_0, y')] = \iint D_P(x' - x'_0, y') e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mu x' + \nu y')} dx' dy' \\ = e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\mu x'_0} TF[D_P(x', y')]$$

d'où, un terme de la forme :

$$-KB [TF(E)] [TF(D_P(x', y'))] \left[1 + e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\mu x'_0} \right]$$

Examinons chacun des trois facteurs de ce produit :

- $TF(E)$ est la TF de la fonction éclairement E qui est un speckle du fait de la turbulence atmosphérique. Cette TF est également une structure de speckle.

- $TF(D_P(x', y')) = D_P(\mu, \nu)$ est la FTM de l'objectif du télescope. C'est une fonction monotone décroissante de $\sqrt{\mu^2 + \nu^2}$ s'annulant pour $\sqrt{\mu^2 + \nu^2} = 2\alpha_m$.

- Le terme $1 + e^{\frac{2\pi i}{\lambda}\mu x'_0}$ dans l'expression de l'intensité est un terme d'interférence de module $4 \cos^2 \frac{\pi \mu x'_0}{\lambda}$, d'où un inter-

frange de dimension angulaire $\mu = \frac{\lambda}{x'_0}$, soit $i = \frac{\lambda f_1}{x'_0}$ dans le plan focal image de la lentille.

6. a) Les taches de speckle des deux étoiles sont séparées dans le plan focal image de l'objectif du télescope de $x'_0 = f\theta$ (f : distance focale de l'objectif), d'où l'interfrange angulaire :

$$\mu = \frac{\lambda}{x'_0} = \frac{\lambda}{f \vartheta}$$

Pour $\mu = \mu_m = 2 \alpha_m$, la F T M de l'objectif s'annule. Il faut donc, si on veut conserver le terme interférentiel que :

$$\mu = \frac{\lambda}{f \vartheta} < 2 \alpha_m = \frac{d}{f} \quad (d : \text{diamètre de l'objectif})$$

soit :

$$\vartheta > \vartheta_m = \frac{\lambda}{d}$$

Dans le cas de deux sources de luminosité B_1 et B_2 , le terme d'interférence est de la forme :

$$B_1 + B_2 + 2\sqrt{B_1 B_2} \cos \varphi,$$

d'où le contraste :

$$C = \frac{I_M - I_m}{I_M + I_m} = \frac{2\sqrt{B_1 B_2}}{B_1 + B_2} = \frac{2\sqrt{m}}{1 + m}$$

7.

a) Chaque grain de speckle est une tache de diffraction dans laquelle la lumière est *cohérente* d'où l'observation de franges dans la région de recouvrement de deux grains. La taille angulaire des grains du speckle est de l'ordre de :

$$\frac{\lambda}{d} = \frac{5 \cdot 10^{-7}}{0,25} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ radian.}$$

$$\text{L'interfrange angulaire est } \frac{\lambda}{D} = \frac{5 \cdot 10^{-7}}{25} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ radian,}$$

soit 1/100^e de la dimension des grains.

b) Soit φ_1 la différence de phase géométrique entre les télescopes (T_2, T_3), φ_2 entre (T_3, T_1) et φ_3 entre (T_1, T_2). Il existe la relation très simple $\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 0$. Cette relation très générale, dite relation de fermeture de phase permet de trouver une relation supplémentaire entre les phases relatives de l'onde électromagnétique arrivant sur les différents couples de télescopes. En effet, la différence de phase réelle est $\varphi_1 + \delta \varphi_1$ (ou $\varphi_2 + \delta \varphi_2$ ou $\varphi_3 + \delta \varphi_3$, avec $\langle \delta \varphi_1 \rangle = 0 = \langle \delta \varphi_2 \rangle = \langle \delta \varphi_3 \rangle$, les termes $\delta \varphi_i$ étant aléatoires (scintillations décorréélées devant chacun des télescopes). L'utilisation de 3 télescopes simultanément amène donc bien plus d'informations que l'utilisation de 3 couples de télescopes successifs. C'est le principe utilisé pour la super-synthèse d'ouverture et en particulier pour le V.L.A. (Very Large Array, réseau de 27 antennes utilisées simultanément aux U.S.A.).

II. L'INTERFÉROMÈTRE A CORRÉLATION D'INTENSITÉ DE HANDBURY, BROWN ET TWISS.

A. Principe de la mesure.

On considère deux sources ponctuelles à l'infini, P et P', dans des directions faisant l'angle θ petit (fig. 5), émettant de façon indépendante.

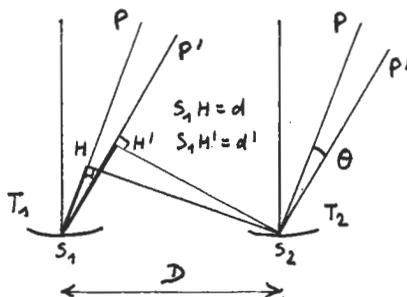


Fig. 5

1. Les champs reçus à l'instant t de la part de P et P' au foyer de T_1 étant :

$$E_1 = E_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad E'_1 = E'_0 \sin(\omega' t + \varphi'),$$

les champs reçus au même instant t au foyer de T_2 sont :

$$E_2 = E_0 \sin\left(\omega t + \varphi + \frac{\omega d}{c}\right) \quad E'_2 = E'_0 \sin\left(\omega' t + \varphi' + \frac{\omega' d'}{c}\right),$$

les champs étant supposés parallèles, le courant i_1 vaut :

$$i_1 = K (E_1 + E'_1)^2$$

$$i_1 = K [E_0^2 \sin^2(\omega t + \varphi) + E'_0^2 \sin^2(\omega' t + \varphi') \dots \\ \dots + 2 E_0 E'_0 \sin(\omega t + \varphi) \sin(\omega' t + \varphi')]$$

Par transformation, on obtient une somme de termes sinusoïdaux de pulsations 2ω , $2\omega'$, $\omega + \omega'$, $\omega - \omega'$.

Après filtrage passe-bas, il reste :

$$i_1^{(*)} = \frac{K}{2} (E_0^2 + E'_0^2) + K E_0 E'_0 \cos [(\omega - \omega') t + \varphi - \varphi'].$$

De même :

(*) On a gardé, comme l'énoncé, la même notation pour les courants, avant et après filtrage.

$$i_2 = \frac{K}{2} (E_0^2 + E'_0{}^2) + K E_0 E'_0 \cos \left[(\omega - \omega')t + \varphi - \varphi' + \frac{\omega d - \omega' d'}{c} \right].$$

Le corrélateur délivre un signal proportionnel à :

$$\langle i_1 i_2 \rangle = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} i_1 i_2 dt \quad \text{avec} \quad T \gg \frac{2\pi}{|\omega - \omega'|},$$

on obtient facilement :

$$\langle i_1 i_2 \rangle = \frac{K^2}{4} (E_0^2 + E'_0{}^2)^2 + \frac{K^2}{2} E_0^2 E'_0{}^2 \cos \frac{\omega d - \omega' d'}{c}.$$

Pour une incidence voisine de la normale et avec :

$$\omega' \simeq \omega = \frac{2\pi c}{\lambda}, \quad \text{on obtient :} \quad \frac{\omega d - \omega' d'}{c} = \frac{2\pi D \vartheta}{\lambda}$$

Le terme variable du produit de corrélation :

$$\frac{K^2}{2} E_0^2 E'_0{}^2 \cos \frac{2\pi D \vartheta}{\lambda}$$

varie donc sinusoidalement avec D et avec ϑ .

On remarque que les phases φ et φ' qui varient aléatoirement et indépendamment l'une de l'autre ne figurent pas dans le résultat ; la méthode évite toute difficulté résultant de l'absence de cohérence temporelle des sources.

A ϑ donné, le signal de corrélation s'annule une première fois

pour $D = \frac{\lambda}{4\vartheta}$, lorsqu'on écarte progressivement les deux télescopes.

Application numérique :

Pour $D = 300$ m, la plus petite valeur de ϑ annulant le signal vaut :

$$\begin{aligned} \vartheta &= \frac{\lambda}{4D} = 3,75 \cdot 10^{-10} \text{ rad,} \\ &= 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ rad.} \end{aligned}$$

2. Cette méthode améliore d'un facteur 10 les résultats obtenus par synthèse d'ouverture (I.7.).

Elle présente le gros avantage de ne pas nécessiter une grande précision pour la distance D, ce qui permet d'augmenter notablement l'écartement des récepteurs et donc la résolution.

En revanche, l'étroitesse de la bande de fréquence utilisée ($\Delta\lambda/\lambda = \Delta\omega/\omega = 2 \cdot 10^{-7}$ avec les données numériques) entraîne une sensibilité médiocre. L'observation est limitée à des étoiles brillantes (magnitudes $< 2,5$).

B. *Etude statistique des fluctuations d'intensité* (*).

1. En remplaçant N par $N_1 + N_2$ et \bar{N} par $\bar{N}_1 + \bar{N}_2 = \bar{N}_1 + \bar{N}_2$, on obtient :

$$(N - \bar{N}^2) = (N_1 - \bar{N}_1)^2 + (N_2 - \bar{N}_2)^2 + 2(N_1 - \bar{N}_1)(N_2 - \bar{N}_2),$$

d'où :

$$2\bar{C} = 2(\overline{N_1 - \bar{N}_1})(\overline{N_2 - \bar{N}_2}) = \overline{(N - \bar{N})^2} - \overline{(N_1 - \bar{N}_1)^2} - \overline{(N_2 - \bar{N}_2)^2}.$$

Lorsque les N_1 et N_2 photons appartiennent au même ensemble de cellules, on obtient :

$$2\bar{C} = \overline{N_1 + N_2} + \frac{(\overline{N_1 + N_2})^2}{g} - \bar{N}_1 - \frac{\bar{N}_1^2}{g} - \bar{N}_2 - \frac{\bar{N}_2^2}{g} \dots$$

$$\dots = 2 \frac{\bar{N}_1 \cdot \bar{N}_2}{g}$$

$$\bar{C} = \frac{\bar{N}_1 \bar{N}_2}{g}.$$

Si les photons obéissent à une statistique classique, on aurait $\overline{(N - \bar{N})^2} = \bar{N}$, d'où immédiatement $\bar{C} = 0$.

Lorsque les N_1 et N_2 photons appartiennent à deux ensembles disjoints de cellules, le nombre total de cellules est $2g$, d'où :

$$2\bar{C} = \overline{N_1 + N_2} - \frac{(\overline{N_1 + N_2})^2}{2g} - \bar{N}_1 - \frac{\bar{N}_1^2}{g} - \bar{N}_2 - \frac{\bar{N}_2^2}{g}$$

$$= \frac{-(\bar{N}_1 - \bar{N}_2)^2}{2g}$$

$$\bar{C} = \frac{-(\bar{N}_1 - \bar{N}_2)^2}{4g}; \bar{C} \text{ est nul pour } \bar{N}_1 = \bar{N}_2.$$

La possibilité d'obtenir pour le produit de corrélation une valeur moyenne positive est caractéristique des bosons (*).

(*) BRUHAT-KASTLER. — *Thermodynamique*, p. 572 et p. 666.

2.

a) Pour trouver de façon élémentaire l'étendue de l'aire de cohérence, on peut remarquer que si une onde plane traverse normalement une ouverture circulaire de diamètre a , la plus grande partie de son énergie est diffractée à l'intérieur d'un

cône de demi-angle du sommet $\alpha = \frac{\lambda}{a}$ (fig. 6).

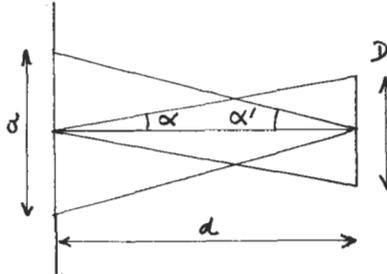


Fig. 6

A la distance d , très supérieure à a , la section de ce cône est un disque de diamètre $D = 2 \alpha d = \frac{2 \lambda d}{a} = \frac{\lambda}{\alpha'}$. La lumière reçue sur ce disque peut être considérée comme provenant d'une même onde plane et donc est cohérente.

b) Tant que la distance D des deux récepteurs est inférieure à $\frac{\lambda}{\alpha'}$ ($2 \alpha'$ diamètre apparent de l'étoile), ils appartiennent à la même aire de cohérence.

Les photons qu'ils reçoivent sont caractérisés par $g_{S'} = 1$ et appartiennent au même ensemble $g = g_T$ de cellules. Le pro-

duit de corrélation est $\bar{C} = \frac{\bar{N}_1 \cdot \bar{N}_2}{g_T} > 0$.

Lorsque $D > \frac{\lambda}{\alpha'}$, $g_{S'}$ vaut toujours 1 pour les photons reçus par un des récepteurs, mais les N_1 et N_2 photons appartiennent respectivement à deux ensembles g_T disjoints de cellules, de nombre total $2 g_T$. Comme $\bar{N}_1 = \bar{N}_2$, \bar{C} est alors nul.

Lorsque D croît, \bar{C} reste donc d'abord constant, puis décroît et tend vers zéro.

De l'étendue de l'aire de cohérence, on déduit le diamètre apparent de l'étoile.

Application numérique :

Pour une aire de cohérence de diamètre $D = 188$ m et pour $\lambda = 430$ nm, on obtient $\alpha' = 4,6 \cdot 10^{-4}$ ", ordre de grandeur du résultat trouvé en A.

Remarque :

La valeur de $g_T = \frac{T}{\tau}$ dépend de la durée T d'intégration des PM et de la durée τ de cohérence temporelle.

A T fixé, on augmentera \bar{c} en diminuant g_T , donc en augmentant τ par le choix d'une bande passante étroite.

C. Propagation par fibres optiques.

1.

a) Un rayon du plan méridien, faisant un angle γ très petit avec l'axe de la fibre subit des réflexions totales successives (fig. 7 a). La durée de parcours de la fibre,

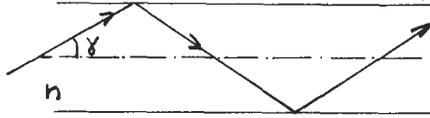


Fig. 7 a.

$$t = \frac{n}{c} \frac{l}{\cos \gamma} \approx \frac{nl}{c}$$

varie avec n et donc avec λ . D'une manière générale, le temps de cohérence des ondes contenues dans une bande de fréquence

$\nu_0 \pm \Delta\nu$ est de l'ordre de $\frac{1}{\Delta\nu}$. La cohérence sera donc conservée en fin de parcours si la variation Δt de la durée de parcours reste inférieure à $\frac{1}{\Delta\nu}$.

$$\text{Soit } l \frac{|\Delta n|}{c} \Delta\nu < 1; \text{ or } |\Delta n| = \left| \frac{dn}{d\lambda} \right| \Delta\lambda \text{ et } \Delta\nu = c \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}.$$

D'où :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} < \left(l \cdot \left| \frac{dn}{d\lambda} \right| \right)^{-1/2}$$

Application numérique :

$$\Delta v/v_0 < 10^{-4}.$$

b) Lumière monochromatique contenue dans un faisceau de demi-angle d'ouverture γ : pour satisfaire un critère de Rayleigh, il faut que la variation ΔL du chemin optique soit inférieure à $\frac{\lambda}{4}$. Entre le rayon suivant l'axe et le rayon incliné de γ ,

la variation ΔL est $nl \left(\frac{1}{\cos \gamma} - 1 \right) \approx \frac{nl \gamma^2}{2}$.

Il faut donc $l < \frac{\lambda}{2n\gamma^2}$, soit, avec $\gamma = 1''$, $l < 6\,500$ m, valeur peu contraignante.

Remarque :

Si on envisage un faisceau d'ouverture γ , dont le rayon moyen fait avec l'axe de la fibre un angle β non nul, alors $L = \frac{nl}{\cos \beta}$ et

on trouve $|\Delta L| = nl \beta \gamma$ et $l < \frac{\lambda}{4n\beta\gamma}$.

Si, par exemple, $\beta = 10^{-3}$ rad, $l < 17$ m, ce qui ne peut convenir.

2. L'énoncé de la loi de Descartes se traduit par :

$$d(nu) = \text{grad } n \, d\lambda,$$

où λ est un paramètre (fig. 7 b).

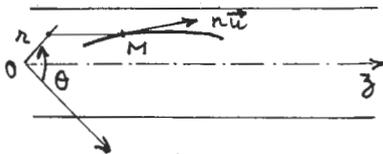


Fig. 7 b.

$$n \, du + u \, dn = \text{grad } n \, d\lambda.$$

Multiplions scalairement par u ; il vient :

$$dn = \text{grad } n \cdot u \, d\lambda = \text{grad } n \cdot u \, ds, \text{ d'où } d\lambda = ds$$

et :

$$\frac{d(n\mathbf{u})}{ds} = \text{grad } n.$$

La dérivation :

$$\frac{d}{ds} (n\mathbf{u}) = \frac{d}{ds} \left(n \frac{dr}{ds} \mathbf{u}_r + n \frac{r d\theta}{ds} \mathbf{u}_\theta + n \frac{dz}{ds} \mathbf{u}_z \right)$$

et l'identification à

$$\text{grad } n = \frac{\partial n}{\partial r} \mathbf{u}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial \theta} \mathbf{u}_\theta + \frac{\partial n}{\partial z} \mathbf{u}_z$$

conduisent aux relations d'Euler.

Remarque :

Analogie mécanique (réf. 2). Considérons une particule fictive de masse unité de vitesse en $M \mathbf{v} = n\mathbf{u}$, dont la trajectoire serait, de ce fait, confondue avec le rayon lumineux. Sa vitesse numérique est $v = n$ et son accélération :

$$\mathbf{a} = \frac{d}{dt} (n\mathbf{u}) = n \frac{d(n\mathbf{u})}{ds}.$$

On peut interpréter la loi de Descartes comme l'équation du mouvement de cette particule dans un champ de forces admettant le potentiel $-\frac{n^2}{2}$. Les relations d'Euler sont les équations du mouvement du point fictif.

Puisque, à λ fixé, n ne dépend que de r , les deux dernières relations donnent des intégrales premières du mouvement ;

$nr^2 \frac{d\theta}{ds} = c^{te}$ est l'intégrale des aires pour le mouvement projeté sur le plan $z = 0$.

On remarque que l'énergie totale de la particule est nulle,

$$\frac{1}{2} mv^2 - \frac{n^2}{2} = 0.$$

3.

$$a) nr^2 \frac{d\theta}{ds} = \text{constante} = 0, \text{ car } r_0 = 0, \text{ donc :}$$

$$\frac{d\theta}{ds} = 0, \theta = \theta_0.$$

Un rayon passant par O reste dans le plan méridien initial.

$$b) \text{ La 3}^e \text{ relation d'Euler donne } n \frac{dz}{ds} = c^{te} = n(0) \cos \gamma = n(r_m),$$

soit : $ds = \frac{n(r)}{n(r_m)} dz$ (fig. 8 a).

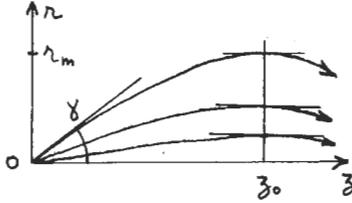


Fig. 8 a.

Pour exprimer $r(z)$, il est commode de remplacer la 1^{re} relation d'Euler par la relation géométrique $ds^2 = dr^2 + dz^2$ (qui correspond, dans l'analogie mécanique, à l'intégrale première de l'énergie).

$$\text{D'où : } \frac{dr}{dz} = \sqrt{\frac{n^2(r)}{n^2(r_m)} - 1} \quad \left(\frac{dr}{dz}(0) > 0, \text{ si } \gamma > 0 \right)$$

et :

$$z = \int_0^r \frac{dr}{\sqrt{\frac{n^2(r)}{n^2(r_m)} - 1}}$$

$$c) \text{ La loi de variation de l'indice étant } n(r) = \frac{n(0)}{\text{ch} \frac{2\pi r}{L}}$$

$$\text{il vient } z_0 = \int_0^{r_m} \frac{\text{ch} \frac{2\pi r}{L} dr}{\sqrt{\text{ch}^2 \frac{2\pi r_m}{L} - \text{ch}^2 \frac{2\pi r}{L}}}$$

Avec le changement de variable, $u = \text{sh} \frac{2\pi r}{L}$, on obtient :

$$z_0 = \int_0^{r_m} \frac{L}{2\pi} \frac{du}{\sqrt{u^2 - u^2}} = \frac{L}{2\pi} \left[\text{Arc sin } \frac{u}{u_m} \right]_0^{r_m} = \frac{L}{4}$$

z_0 est indépendant de γ ; tous les rayons issus de l'origine deviennent parallèles à Oz à la même abscisse $z_0 = \frac{L}{4}$.

Pour $\frac{L}{4} < z < \frac{L}{2}$, les rayons ont un parcours symétrique du précédent par rapport au plan $z_0 = \frac{L}{4}$ et viennent converger au point O_1 de l'axe, d'abscisse $\frac{L}{2}$, qui est donc l'image de O .

Ensuite, on obtient des images successives aux points O_p d'abscisses $p \frac{L}{2}$.

d) L'équation d'un rayon est donnée par :

$$z = \int_0^u \frac{L}{2\pi} \frac{du}{\sqrt{u^2 - u^2}} = \frac{L}{2\pi} \text{Arc sin } \frac{u}{u_m}$$

d'où :

$$u = \text{sh } \frac{2\pi r}{L} = \text{sh } \frac{2\pi r_m}{L} \sin \frac{2\pi z}{L}$$

or :

$$\text{ch } \frac{2\pi r_m}{L} = \frac{n(0)}{n(r_m)} = \frac{1}{\cos \gamma}$$

d'où :

$$\text{sh } \frac{2\pi r_m}{L} = \text{tg } \gamma$$

et enfin :

$$r = \frac{L}{2\pi} \text{Arg sh } \left(\text{tg } \gamma \sin \frac{2\pi z}{L} \right).$$

4.

a) La 3^e équation d'Euler donne :

$$n \frac{dz}{ds} = c^{\text{te}} = n(r_0) \cos \gamma_0$$

(c) Si on se limite à des rayons dans un plan méridien $\theta = \theta_0$, alors $x_0 \cos \beta_0 - y_0 \cos \alpha_0 = 0$, d'où :

$$\theta = \int_0^z \frac{\cos \gamma_0}{x_0 \cos \beta_0 - y_0 \cos \alpha_0} dz$$

et :

$$z = \int_{r_0}^r \frac{1}{\frac{\cos^2 \gamma_0}{n^2(r_0)} - 1} \frac{dr}{\frac{(x_0 \cos \beta_0 - y_0 \cos \alpha_0)^2}{n^2 \cos^2 \gamma_0}}$$

dans $ds^2 = dr^2 + r^2 d\theta^2 + dz^2$; il vient, si $\frac{dz}{dr} > 0$,

$$\frac{d\theta}{dz} = \frac{\cos \gamma_0}{x_0 \cos \beta_0 - y_0 \cos \alpha_0} \frac{r^2}{dz}$$

b) Portons $ds = \frac{n(r_0) \cos \gamma_0}{n dz}$ et :

$$\frac{dz}{dr} - r \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 = \frac{1}{d} \frac{dr}{dn} [n^2(r)]$$

on en tire facilement :

$$\frac{n}{n(r_0) \cos \gamma_0} = \frac{d}{dr} \left[n(r_0) \cos \gamma_0 \frac{dz}{dr} - nr \left[\frac{d\theta}{dz} \right]^2 \right] - n^2(r_0) \cos \gamma_0 \left(\frac{dz}{dr} \right)^2 ; \frac{dr}{dn} ;$$

La 1^{re} équation d'Euler donne, par élimination de ds :

$$r^2 \frac{d\theta}{ds} = r^2 \frac{ds}{ds} \cdot \frac{dz}{ds} = \frac{x_0 \cos \beta_0 - y_0 \cos \alpha_0}{\cos \gamma_0}$$

d'où :

$$= -\cos \alpha_0 \cdot \frac{r_0}{x_0} + \cos \beta_0 \cdot \frac{r_0}{y_0}$$

$\dots = (\mathbf{n}_x \cos \alpha_0 + \mathbf{n}_y \cos \beta_0) \cdot (-\mathbf{n}_x \sin \theta_0 + \mathbf{n}_y \cos \theta_0)$

$$r_0 \left(\frac{d\theta}{ds} \right)_0 = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_\theta)_0 \dots$$

or :

$$nr^2 \frac{d\theta}{ds} = c^e = n(r_0) r_0^2 \left(\frac{ds}{ds} \right)_0$$

et la 2^e :

$$z = \int_{r_0}^r \frac{dr}{\sqrt{\frac{1}{\cos^2 \gamma_0} \frac{n^2}{n^2(r_0)} - 1}} = \int_{r_0}^r \frac{dr}{\sqrt{\frac{n^2}{n^2(r_m)} - 1}}$$

car $n(r_m) = n(r_0) \cos \gamma_0$.

Si on envisage la portion virtuelle du rayon, en amont du point source A, qui coupe Oz en I (fig. 8 b) et en posant $z' = z + \overline{IO}$, on obtient :

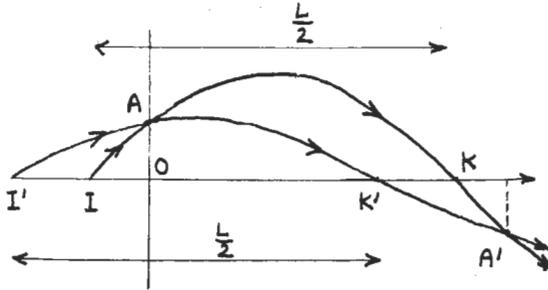


Fig. 8 b.

$$z' = \int_0^r \frac{dr}{\sqrt{\frac{n^2}{n^2(r_m)} - 1}}$$

équation identique à celle établie en 3 b.

Ce rayon recoupe donc l'axe Oz en K, tel que $\overline{IK} = \frac{L}{2}$.

Un autre rayon issu de A, dans le même plan méridien coupe Oz en I' et K', $\overline{I'K'} = \frac{L}{2}$.

Les deux rayons ont, au-delà de K et K', des parcours se déduisant des parcours (IK) et (I'K') par une symétrie par rapport à Oz et une translation $\frac{L}{2}$ parallèle à Oz ; ils viennent donc se couper en A' de coordonnées $\left(\frac{L}{2}, -r_0\right)$ qui est image de A.

On obtient ensuite, du fait de la périodicité des parcours successifs, des images dans les plans $z = p \frac{L}{2}$ avec $r = r_0$ si p est pair, $r = -r_0$ si p est impair.

d) Un développement limité à deux termes de :

$$n = \frac{n(0)}{\operatorname{ch} \frac{2\pi r}{L}} \quad \text{donne} \quad n = n(0) \left(1 - \frac{2\pi^2 r^2}{L^2} \right)$$

$$\text{d'où :} \quad A = \frac{2\pi^2}{L^2}.$$

Pour un rayon incident parallèle à l'axe en $z = 0$, la relation entre z et r s'écrit :

$$z = \int_{r_m}^r \frac{dr}{\sqrt{\frac{n^2(r)}{n^2(r_m)} - 1}}$$

(en supposant $\frac{dr}{dz} > 0$, donc $r_m < 0$).

En se limitant aux termes en r^2 , on obtient :

$$\frac{n^2(r)}{n^2(r_m)} - 1 = \frac{2A(r_m^2 - r^2)}{(1 - A r_m^2)^2},$$

d'où :

$$z = \frac{1 - A r_m^2}{\sqrt{2A}} \int_{r_m}^r \frac{dr}{\sqrt{r_m^2 - r^2}} = \frac{1 - A r_m^2}{\sqrt{2A}} \left[\operatorname{Arc} \sin \frac{r}{r_m} \right]_{r_m},$$

d'où on tire :

$$r = r_m \cos \frac{\sqrt{2A}}{1 - A r_m^2} z$$

$$r \text{ s'annule pour } z = \frac{\pi}{2} \frac{1 - A r_m^2}{\sqrt{2A}} = \frac{L}{4} \left(1 - \frac{2\pi^2}{L^2} r_m^2 \right)$$

Les rayons incidents parallèles à l'axe en $z = 0$, $r = r_m$ convergent donc en un foyer dont la position sur l'axe Oz dépend de r_m (fig. 8c).

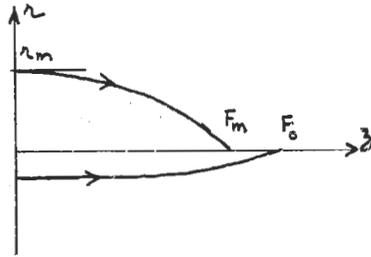


Fig. 8 c.

Pour r_m très petit, il y a convergence en F_0 d'abscisse $\frac{L}{4}$;
la « distance focale » est $f = \overline{OF} = \frac{L}{4}$.

Pour le faisceau incident cylindrique de rayon r_m , il y a dispersion des foyers $\Delta f = \overline{F_m F_0} = \frac{\pi^2 r_m^2}{2L}$.

L'aberration longitudinale relative est $\frac{\Delta f}{f} = \frac{2\pi^2 r_m^2}{L^2}$.

Les aberrations s'ajoutent au cours des portions successives de parcours.

Application numérique :

Avec $r_m = 0,1$ mm et $\left| \frac{\Delta n}{n(0)} \right|_{max} = 10^{-4}$, on obtient successivement :

$$A r_m^2 = \frac{2\pi^2 r_m^2}{L^2} = \frac{\Delta f}{f} = 10^{-4},$$

$$\frac{L}{4} = f = 11,1 \text{ mm},$$

$$\Delta f = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ mm}.$$

Pour une fibre de 1 km, la dispersion totale est :

$$\Delta f \cdot \frac{l}{f} = 0,11 \text{ m}.$$

Remarque :

De telles fibres, d'indice variant en r^2 sont utilisées en astronomie optique (liaison entre plusieurs télescopes) pour l'accès à un central téléphonique où la densité de câbles en cuivre serait trop élevée. Les pertes des fibres les plus récentes ne dépassent pas quelques dixièmes de dB/km.

Pour une théorie complète des fibres mono- et multi-modes, voir *Fiber Optics* (J. Arnaud).

III.

1.

a) La différence des chemins optiques vaut $D \sin \theta$. Les champs reçus peuvent s'écrire (fig. 9) :

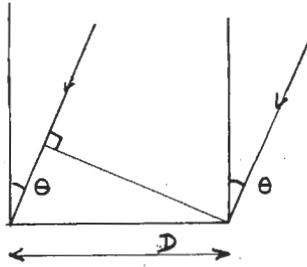


Fig. 9

$$E_1 = E_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad E_2 = E_0 \sin\left(\omega t + \varphi + \frac{\omega D \sin \theta}{c}\right).$$

Pour que les champs puissent être corrélés, il faut (cf. II. c 1) :

$$\Delta t = \frac{D \sin \theta}{c} < \tau = \frac{1}{\Delta \nu};$$

or :

$$\Delta \nu = c \frac{\Delta \lambda}{\lambda^2}$$

donc :

$$\Delta \lambda < \delta \lambda = \frac{\lambda^2}{D \sin \theta}.$$

Application numérique :

$$\delta \lambda = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}, \quad \frac{\delta \lambda}{\lambda} = 1,3 \cdot 10^{-9}.$$

b) En admettant une dérive de 5 000 km en $5 \cdot 10^8$ ans, on obtient un déplacement moyen de $1,1 \cdot 10^{-6}$ m par heure, soit une variation relative de distance de $2 \cdot 10^{-13}$ en une heure, du même ordre que la stabilité des oscillateurs locaux.

c) La jonction polarisée au voisinage de V_A fonctionne comme une diode détectrice ordinaire.

Remarque :

La stabilité d'un maser à hydrogène utilisé comme horloge (10^{-13} à 10^{-14} en absolu pour des durées de 10^3 à 10^4 s) permet de mesurer la distance séparant deux points du globe à envi-

ron $\frac{\lambda}{10} = 300$ à $500 \mu\text{m}$ près. Si on répète l'expérience au bout

de 6 mois, la dérive des continents correspond à une fraction notable de longueur d'onde, et on peut mesurer la vitesse de dérive.

Des mesures ont été faites en septembre 1982 entre cinq stations (Suède, Massachussets, Arizona, Californie du Sud et du Nord). Des franges d'interférences ont été obtenues avec trois de ces antennes; le dépouillement des observations se poursuit.

a) A partir de $\text{grad } \psi = e^{iv} (1/2 q^{-1/2} \text{grad } \varrho + i q^{1/2} \text{grad } \nu)$,

on obtient facilement :

$$\psi \text{ grad } \bar{\psi} - \bar{\psi} \text{ grad } \psi = -2 i \varrho \text{ grad } \nu,$$

d'où :

$$\text{grad } \nu = \frac{q}{\hbar} \left(\mathbf{A} + \frac{m_d}{q^2 \varrho} \mathbf{j} \right).$$

Cette relation est valable dans les régions (1) et (2) du supraconducteur, mais non dans le plan P auquel on assimile la barrière, à cause de la discontinuité de ν à la traversée.

Sur l'interprétation physique de la fonction d'onde ($\varrho = \psi \bar{\psi}$, densité particulière des paires d'électrons et du courant de probabilité \mathbf{j} , égal dans le cas présent à la densité de courant électrique, ainsi que sur toute l'étude de l'effet Josephson, on pourra consulter le Cours de Physique de Feynman, tome III, chapitre 21.

Pour établir l'expression de $\frac{\partial \Phi}{\partial x}$, on envisage la variation de

Φ entre deux points voisins de la barrière, de même ordonnée y , $A(x, y)$ et $A'(x + dx, y)$ (fig. 10).

$$\begin{aligned} \Phi(A') - \Phi(A) &= \frac{\partial \Phi}{\partial x}(x, y, t) dx \\ &= v_2(x + dx) - v_2(x) - [v_1(x + dx) - v_1(x)]. \end{aligned}$$

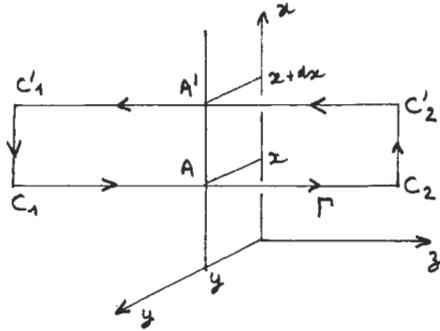


Fig. 10

Les variations de v_1 et v_2 se calculent aisément le long du parcours rectangulaire Γ . Les sommets du rectangle sont choisis suffisamment loin pour que le champ magnétique y devienne négligeable.

$$v_2(x+dx) - v_2(x) = \int_{A C_2 C_2' A'} \text{grad } v \cdot d\mathbf{M}$$

$$v_1(x+dx) - v_1(x) = \int_{A C_1 C_1' A'} \text{grad } v \cdot d\mathbf{M}$$

d'où :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} dx = \oint_{\Gamma} \text{grad } v \cdot d\mathbf{M} = \frac{q}{h} \oint_{\Gamma} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{M} + \frac{m_d}{q h} \oint_{\Gamma} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{M}.$$

Or :

$$\begin{aligned} \oint_{\Gamma} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{M} &= \iint_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = dx \int_{-}^{+\infty} B_y(x, y, z, t) dz \\ &= B_y(x, y, t) dx \cdot d, \end{aligned}$$

par définition de la longueur d .

La contribution du terme :

$$\begin{aligned} \oint_{\Gamma} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{M} &= dx \int_{-}^{+\infty} [j_z(x) - j_z(x+dx)] dz \\ &= -dx \int_{-}^{+\infty} \frac{\partial j_z}{\partial x} dz \end{aligned}$$

étant négligée, on obtient $\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{qd}{h} B_y(x, y, t)$.

La même démarche pour deux points de la barrière, de même abscisse x , donne : $\frac{\partial \Phi}{\partial x} = -\frac{qd}{\hbar} B_x(x, y, t)$, le signe négatif provenant des orientations respectives de Ox et de la trajectoire de circulation.

Le champ magnétique au voisinage de la barrière détermine la variation spatiale de la discontinuité Φ sur la barrière. Les relations établies expriment que son effet est le même que celui d'un champ magnétique égal au champ sur la barrière et régnant dans une zone d'épaisseur d .

b) V désignant la différence de potentiel aux bornes de la barrière et U_1 et U_2 l'énergie électrique des paires d'électrons dans les régions (1) et (2) on a $qV = U_1 - U_2$. L'origine des potentiels étant arbitraire, on peut poser :

$$U_1 = \frac{qV}{2} \quad U_2 = -\frac{qV}{2}.$$

En explicitant ψ_1 , ψ_2 et leurs dérivées temporelles et en séparant les parties réelles et imaginaires, on obtient aisément les relations données.

c) Les taux de variation temporelle des densités de charges ρ_1 et ρ_2 sont opposés, proportionnels à $\sin \Phi$. Par conservation de la charge, il en résulte, à travers la barrière, une densité de courant j_z proportionnelle à $\sin \Phi$.

On pose $j_z = j_J \sin \Phi$ pour la densité de courant traversant la barrière de (1) vers (2). Il n'est pas possible de préciser ici la constante j_J qui est caractéristique de la jonction.

d) Dans cette question, on suppose que dans la barrière d'épaisseur d existent le champ magnétique $B_x(x, y, t)$, $B_y(x, y, t)$

et le champ électrique $E_z = \frac{V}{d} = \frac{C_s}{\epsilon} V$ (C_s , capacité de la barrière par unité de surface et ϵ , permittivité).

L'équation de Maxwell-Ampère projetée sur Oz donne :

$$\frac{\partial B_y}{\partial x} - \frac{\partial B_x}{\partial y} = \mu_0 j_z + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial E_z}{\partial t},$$

or :

$$\frac{\partial B_y}{\partial x} = \frac{\hbar}{qd} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial B_x}{\partial y} = -\frac{\hbar}{qd} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}.$$

Des expressions donnant $\frac{\partial v_1}{\partial t}$ et $\frac{\partial v_2}{\partial t}$, on déduit :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{qV}{h}, \quad \text{d'où :} \quad \frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{C_s}{2} \frac{h}{q} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}.$$

Il en résulte l'équation donnée et les expressions de λ_J et v .

Application numérique :

$$\lambda_J = 81 \text{ } \mu\text{m.}$$

3. Effet Josephson en courant continu.

a) Champ magnétique extérieur uniforme, champ magnétique propre négligé, $V = 0$

Le courant à travers la barrière vaut :

$$I_J = \iint_{\text{surface}} j_J e^{S_m \Phi} dS = \mathcal{I} m \int_{\text{surface}} j_J e^{i\Phi} dS = \mathcal{I} m (J_J)$$

B_x et B_y étant constants, si on choisit l'origine des coordonnées en un point de la barrière où $\Phi = 0$, on peut écrire :

$$\Phi = \frac{qd}{h} (B_y x - B_x y) \quad \text{et} \quad J_J = j_J \iint_{\text{surface}} e^{i qd/h (B_y x - B_x y)} dx dy.$$

b) Pour une jonction rectangulaire de dimensions a_x et

a_y , l'intégration est à effectuer de $x_0 - \frac{a_x}{2}$ à $x_0 + \frac{a_x}{2}$ et de

$y_0 - \frac{a_y}{2}$ à $y_0 + \frac{a_y}{2}$, x_0 et y_0 étant les coordonnées du centre de la jonction.

En posant $\frac{qd}{h} (B_y x_0 - B_x y_0) = \Phi_0$, on obtient par un calcul classique :

$$J_J = j_J e^{i \Phi_0} a_x a_y \frac{\sin u a_x}{u a_x} \frac{\sin v a_y}{v a_y}$$

avec :

$$u = \frac{qd B_y}{2h} \quad v = \frac{qd B_x}{2h}.$$

Le courant I_J dépend de la constante Φ_0 qui n'est pas connue.

On peut donner son intensité maximale, obtenue pour $\Phi_0 = \pi/2$ et qui vaut, lorsque $B_x = 0$,

$$|I_J| = a_x a_y j_J \left| \frac{\sin u a_x}{u a_x} \right| = I_{J_0} \left| \frac{\sin \frac{\pi}{2} \frac{\varphi}{\varphi_0}}{\frac{\pi}{2} \frac{\varphi}{\varphi_0}} \right|$$

avec $\varphi = 2 B_y a_x d$, flux magnétique à travers les parois latérales de la barrière,

et $\varphi_0 = \frac{2 \bar{n} \hbar}{|q|} = \frac{h}{2e}$ quantum de flux magnétique caractéristique d'un supraconducteur, valant $\varphi_0 = 2,08 \cdot 10^{-15}$ Wb.

La variation $|I_J|$ en fonction de B_y est formellement identique à celle de l'amplitude d'une onde plane lumineuse après diffraction par une fente rectangulaire (fig. 11).

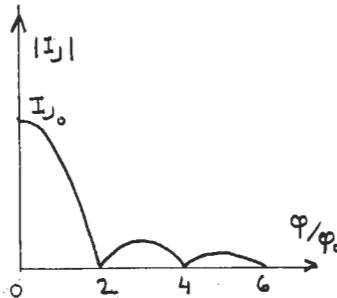


Fig. 11

Application numérique :

$$\varphi = 5,0 \cdot 10^{-15} \text{ Wb} \quad \text{et} \quad |I_J| = 0,16 I_{J_0}.$$

Avec $B_y = 10^{-4}$ T on obtiendrait pratiquement le premier minimum nul de $|I_J|$. La pseudo-période de $|I_J|$ est donc typiquement de quelques 10^{-4} T.

Remarque :

Des détecteurs de champ magnétique ultrasensibles sont réalisés avec des dispositifs « interférentiels » constitués par deux jonctions Josephson en parallèle.

c) Si l'on tient compte du champ propre, on peut utiliser l'équation établie en 2. c, avec :

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{puisque } V = 0)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = \frac{1}{\lambda_J^2} \sin \Phi.$$

Le cas particulier $\frac{d^2 \Phi}{dx^2} - \frac{1}{\lambda_J^2} \sin \Phi = 0$ montre que la longueur λ_J caractérise la variation spatiale de Φ .

4. Effet Josephson en courant sinusoïdal.

a) Champ magnétique extérieur nul, champ magnétique propre négligé, $V = V_0 = \text{c}^{\text{te}}$.

$$\Phi \text{ est alors fonction de } t \text{ seul, } \frac{d\Phi}{dt} = \frac{qV_0}{\hbar},$$

$$\Phi = \frac{qV_0 t}{\hbar} + \Phi_0,$$

$$j_z = j_J \sin \left(\frac{qV_0 t}{\hbar} + \Phi_0 \right), \text{ courant sinusoïdal de pulsation}$$

$$\omega_0 = \frac{qV_0}{\hbar}.$$

Application numérique :

$$V_0 = 10^{-3} \text{ V donne } \omega_0 = 3,0 \cdot 10^{12} \text{ rd. s}^{-1} \text{ (I.R. lointain).}$$

On notera l'aspect paradoxal du résultat : par application d'une tension continue, on obtient un courant de valeur moyenne nulle, alors qu'en son absence, on pourrait obtenir un courant continu non nul !

b) Mêmes hypothèses pour le champ magnétique, mais $V = V_0 + V_1 \cos \omega t$, avec $V_1 \ll V_0$.

$$\text{On a : } \frac{d\Phi}{dt} = \frac{q}{\hbar} (V_0 + V_1 \cos \omega t),$$

$$\Phi = \frac{qV_0}{\hbar} t + \frac{qV_1}{\hbar} \sin \omega t + \Phi_0 = \omega_0 t + \frac{\omega_0}{\omega} \frac{V_1}{V_0} \sin \omega t + \Phi_0.$$

Puisque $V_1 \ll V_0$, on peut écrire :

$$\sin \Phi = \sin (\omega_0 t + \Phi_0) + \frac{\omega_0}{\omega} \frac{V_1}{V_0} \sin \omega t \cos (\omega_0 t + \Phi_0).$$

La valeur moyenne temporelle de $\sin \Phi$ est en général nulle, sauf pour $\omega = \omega_0$.

$$\text{Dans ce cas : } \langle j_z \rangle_t = -\frac{1}{2} j_J \frac{V_1}{V_0} \sin \Phi_0.$$

Des effets « résonnants » de ce type ont été observés.

c) La jonction reçoit une onde électromagnétique ; on pose $\Phi(x, y, t) = \Phi_0(x, y) + \Phi_1(x, y, t)$ avec $|\Phi_1| \ll |\Phi_0|$ et $\Phi_1 = \Phi_{10} e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$.

On obtient facilement :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial y^2} &= -k^2 \Phi_1 & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} &= -\omega^2 \Phi_1 \quad \text{et} \\ \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial y^2} + \left(\frac{\omega^2}{v^2} - k^2 \right) \Phi_1 &= \frac{\lambda_J^2}{1} \sin(\Phi_0 + \Phi_1) \\ &= \frac{1}{\lambda_J^2} (\sin \Phi_0 + \Phi_1 \cos \Phi_0) \end{aligned}$$

Φ_0 et Φ_1 satisfont séparément aux équations :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial y^2} &= \frac{1}{\lambda_J^2} \sin \Phi_0 \quad \text{et} \\ \left(-k^2 + \frac{\omega^2}{v^2} - \frac{1}{\lambda_J^2} \cos \Phi_0 \right) \Phi_1 &= 0 \end{aligned}$$

k satisfait donc à la relation de dispersion :

$$\omega^2 = k^2 v^2 + \omega_p^2 \quad \text{avec} \quad \omega_p^2 = \frac{v^2 \cos \Phi_0}{\lambda_J^2}.$$

Application numérique :

$$\omega_p = 8,5 \cdot 10^{10} \text{ rd. s}^{-1}.$$

d) L'équation à laquelle satisfait Φ_0 est identique à celle obtenue en présence d'un champ magnétique extérieur uniforme (3. c), et le courant obtenu a donc les mêmes propriétés. Par application d'un champ auxiliaire convenable, il est donc possible en principe d'obtenir un champ équivalent global tel que le courant correspondant soit nul.

IV. COMPARAISON DES MÉTHODES PRÉCÉDENTES AVEC L'ÉTUDE DE LA DIFFRACTION SUR LE BORD LUNAIRE ET LES SCINTILLATIONS INTERSTELLAIRES.

1. Il s'agit de la technique dite des « occultations lunaires » (optique depuis plus de 50 ans, radio depuis 30 ans). L'analyse

de la figure de diffraction par le bord lunaire permet de remonter (par analyse de Fourier) à la structure de la source. On peut ainsi, par exemple, voir si une radiosource a un noyau ou si un halo l'entoure.

Une résolution angulaire désirée d'angle α , exige que $\frac{\lambda}{L} \ll \alpha$ où L est la distance Terre-Lune. Cette condition est pratiquement toujours satisfaite et c'est, en fait, le rapport signal/bruit qui limite la résolution. Une distance angulaire de l'ordre du $1/10^{\text{e}}$ de seconde d'arc est aisément séparable.

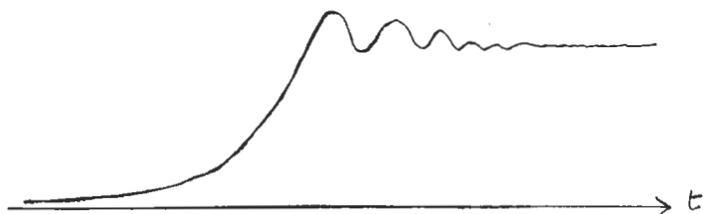


Fig. 12 a. — Figure de diffraction par le bord lunaire.

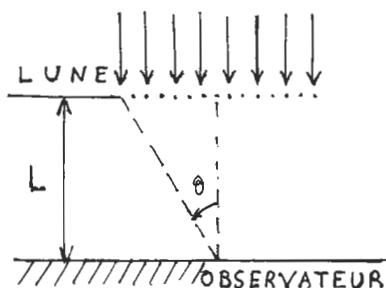


Fig. 12 b.

Cette méthode est constamment utilisée en radioastronomie et a constitué un pas important menant à la découverte des quasars (la structure noyau-jet de 3 C 273 a ainsi été déterminée par occultation lunaire, fig. 12 b).

2.

a) On suppose tous les globules concentrés dans le plan $z = 0$. La différence de chemin optique entre les rayons diffractés et le rayon direct est $\frac{1}{4} L \theta_s^2$. En O (fig. 13), il y a interférence des ondes élémentaires.

La condition de corrélation s'écrit :

$$\Delta \left(\frac{1}{4} L \vartheta_s^2 \right) < \lambda$$

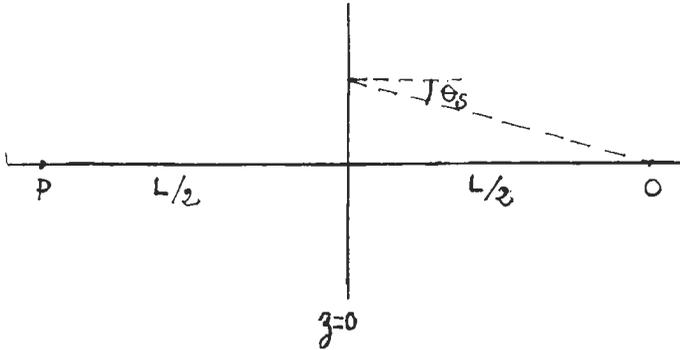


Fig. 13

soit, compte tenu de l'expression donnée de ϑ_s :

$$\Delta v < f_v = \frac{4 \pi^2 a v^4}{L^2 \langle \Delta n_e^2 \rangle r_e^2 c^3 \sqrt{2 \pi}} \quad (\text{fréquence de décorrélation}).$$

b) Si les variations de densité électronique ont une fonction d'autocorrélation gaussienne, on peut montrer que l'onde diffractée par un écran mince a une distribution gaussienne avec une valeur quadratique moyenne ϑ_s . La radiation diffractée arrive

avec un retard $\frac{L \vartheta_s^2}{4 c}$ par rapport à la radiation non diffractée

et une impulsion émise sous forme de distribution de Dirac sera reçue en O après passage dans l'écran comme une fonction de la forme $A e^{-t/\alpha v}$ avec $\alpha v = f_v^{-1}$.

c) Les dimensions des taches de diffraction seront de

l'ordre de $\frac{c}{v \vartheta_s}$ (dans le cas de diffraction de Fraunhofer) et

de l'ordre de a dans le cas de la diffraction de Fresnel. Seules,

des sources de diamètre angulaire inférieur à $\vartheta_c = \frac{c}{v L \vartheta_s} = \frac{\lambda}{L \vartheta_s}$

peuvent donner lieu à des scintillations interstellaires temporelles : les pulsars sont les seules sources répondant à ce critère, ainsi que quelques masers OH compacts.

d) Si les bulles de plasma se déplacent à la vitesse V perpendiculairement à la ligne de visée, les intensités en O vont fluctuer pendant un temps caractéristique :

$$\tau_v = \frac{c}{V \nu \vartheta_s}$$

On observe de fortes fluctuations d'intensité tant que l'on aura plusieurs globules dans le cône d'ouverture ϑ_s , soit : $\vartheta_s > \frac{a}{L}$.

On peut donc définir une fréquence critique ν_c au-delà de laquelle les scintillations interstellaires deviennent faibles, soit :

$$\sqrt[4]{2\pi} r_e < \Delta n_e^2 >^{1/2} \left(\frac{L}{a} \right)^{1/2} \frac{c^2}{2\pi\nu^2} > \frac{a}{L}$$

ou :

$$\nu^2 < \nu_c^2 = (2\pi)^{-3/4} r_e c^2 < \Delta n_e^2 >^{1/2} \left(\frac{L}{a} \right)^{3/2}$$

Au-delà de la fréquence critique ν_c , les scintillations interstellaires deviennent faibles.

La valeur $V = 2 \cdot 10^5 \text{ ms}^{-1}$ peut s'expliquer par la vitesse élevée qu'ont les pulsars lors de l'explosion de la supernova qui leur donne naissance ; en effet, l'étude du mouvement propre du pulsar du Crabe montre que cette étoile se déplace à plus de 100 km.s^{-1} par rapport à la nébuleuse qui l'entoure. On établit facilement que :

$$L = \frac{4c}{f_v \vartheta_s^2} \quad \text{avec} \quad \vartheta_s \simeq \frac{c}{V \nu \tau_v} \simeq 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ radian,}$$

d'où $L \simeq 9 \cdot 10^{18} \text{ m} \simeq 300 \text{ parsecs}$.

Signalons la découverte d'un pulsar de période 1,55 ms en octobre 1982. Bien que les données soient encore peu nombreuses, ce pulsar devrait permettre de tester le modèle précédent.

P. ENCRENAZ, (Observatoire de Meudon)	H. GIÉ, (Paris)	J.-L. MOSSER, (Strasbourg).
---	--------------------	--------------------------------

REFERENCES

- (1) H. GIÉ. — *Le speckle*. B.U.P. n° 596, p. 1321.
M. HENRY. — *Observations à haute résolution en Astronomie*.
B.U.P. n° 596, p. 1332.
 - (2) H. GIÉ. — *La loi de Descartes*. B.U.P. n° 581, p. 541.
 - (3) P. ENCRENAZ. — *Contribution à la mesure de la distance des pulsars* (Thèse). 1972.
 - (4) *Annal Review of Astronomy and Astrophysics*. Vol. 7, p. 632 (1969).
Vol. 8, p. 265 (1972).
-

Agrégation de Sciences Physiques

(OPTION CHIMIE)

SESSION DE 1982

Epreuve C

COMPOSITION DE CHIMIE (Applications)

(Durée : 6 heures)

Matériel à prévoir : 3 feuilles de papier millimétré.

I. PHOTOCHEMIE QUANTIQUE

1. NIVEAUX D'ÉNERGIE D'UNE MOLÉCULE.

On se propose de rechercher les niveaux d'énergie des électrons d'une molécule, en utilisant la théorie CLOA sous sa forme simplifiée. Pour cela, on est amené à faire deux hypothèses simplificatrices :

— La première concerne la structure de la fonction d'onde $\psi(1, 2, \dots)$ décrivant le comportement de tous les électrons. On suppose que $\psi(1, 2, \dots) = \varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) \dots$, les fonctions d'onde moléculaires φ_i sont monoélectroniques, c'est-à-dire décrivent le comportement d'un seul électron. Ces fonctions φ sont supposées normées et orthogonales.

Selon la méthode CLOA, chaque orbitale moléculaire φ_i peut s'écrire sous la forme : $\varphi_i = \sum_r C_{ir} \chi_r$, les χ_r étant des orbitales atomiques.

— La deuxième concerne l'hamiltonien du système, $H(1, 2, \dots)$, qui peut s'écrire $H(1, 2, \dots) = \sum_i h(i)$, chaque hamiltonien partiel $h(i)$ n'agissant que sur un seul électron.

1.1. Théorie CLOA.

a) Donner l'expression de l'énergie E de l'ensemble des électrons et relier celle-ci aux énergies e_i des orbitales moléculaires φ_i .

b) Donner l'expression de e_i en faisant intervenir les orbitales atomiques χ .

On pose, pour simplifier l'écriture :

$$h_{rs} = \langle \chi_r | \hat{h} | \chi_s \rangle \quad \text{et} \quad S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle.$$

c) Par application du principe variationnel, établir le système d'équations qui permet de déterminer les coefficients C_{ir} .

d) En déduire l'équation séculaire permettant d'obtenir les valeurs de e_i . Nous allons simplifier l'utilisation de l'équation séculaire en faisant les hypothèses suivantes :

e) L'intégrale de recouvrement S_{rs} prend des valeurs particulièrement simples en admettant que les orbitales atomiques χ sont orthogonales. Préciser ces valeurs selon que les orbitales mises en jeu sont identiques ou différentes.

f) Nous posons $h_{rr} = \alpha_r$, intégrale que l'on peut appeler coulombienne. Justifier cette appellation. D'autre part, $h_{rs} = \beta_{rs}$ n'est différente de zéro que si les orbitales atomiques mises en jeu (χ_r et χ_s) sont relatives à des atomes chimiquement liés. Justifier également cette approximation. β_{rs} est appelée intégrale de liaison ou d'échange.

Justifier cette appellation.

1.2. Exemples.

a) Etude de l'éthylène : nous allons rechercher les niveaux d'énergie des électrons π . Pour les deux atomes de carbone, notés 1 et 2, on pose :

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha \quad \text{et} \quad \beta_{12} = \beta.$$

- Ecrire l'équation séculaire et résoudre celle-ci.
- Ecrire les orbitales moléculaires φ_i .
- Donner l'expression de la fonction d'onde $\psi(1,2)$ de la molécule dans l'état fondamental.

b) Etude du formol : nous allons rechercher les niveaux d'énergie des électrons π . Pour les deux atomes, C et O, on pose :

$$\alpha_C = \alpha + 0,2 \beta; \quad \alpha_O = \alpha + 0,7 \beta \quad \text{et} \quad \beta_{CO} = 1,1 \beta$$

(α et β étant les intégrales définies pour l'éthylène).

- Ecrire l'équation séculaire et résoudre celle-ci.
- Ecrire les orbitales moléculaires φ_i .
- Donner l'expression de la fonction d'onde $\varphi(1,2)$ dans l'état fondamental.
- Préciser qualitativement le diagramme des orbitales moléculaires du formol en faisant intervenir les électrons non liants de l'oxygène.

2. ETUDE D'ÉTATS EXCITÉS.

Nous allons raisonner sur un système possédant deux électrons, par exemple les électrons π de l'éthylène, et dont la fonction d'onde est $\psi(1,2)$.

2.1. Multiplicité spectrale.

a) Quelle propriété possède la fonction $\psi(1,2)$ par rapport à l'échange des deux électrons ? Cette condition est-elle vérifiée pour l'éthylène ? Ecrire correctement la fonction $\psi(1,2)$ en faisant intervenir les fonctions de spin notées α et β (à ne pas confondre avec les intégrales coulombienne et d'échange). Quel est l'état spectral de l'état fondamental ?

b) Envisager, à l'aide de schémas simples, les différents états excités. Montrer que ceux-ci peuvent être groupés en états de multiplicité spectrale différente.

c) En utilisant la propriété d'antisymétrie de la fonction $\psi(1, 2)$, dans l'état excité, montrer que l'on peut écrire 4 fonctions que l'on groupera selon que la partie spatiale de celle-ci est symétrique ou antisymétrique par rapport à l'échange des 2 électrons. Relier ces 4 fonctions d'onde à la multiplicité de spin.

d) Montrer que les états triplets ont même énergie.

2.2. *Calcul de E_0* : il s'agit de calculer l'énergie de l'état fondamental en ne faisant pas les 2 hypothèses de la question 1. On note ψ_0 la fonction d'onde correcte de l'état fondamental (voir 2.1. a).

a) Montrer qu'il n'est pas possible de considérer l'hamiltonien $H(1, 2)$ comme étant la somme d'hamiltoniens monoélectroniques et que l'on est amené à écrire $H(1, 2) = h(1) + h(2) + h(1, 2)$. Justifier qualitativement la signification de ces 3 termes.

b) Calculer l'expression de E_0 (celle-ci est la somme de 3 termes).

On pose :

$$I_i = \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle \quad \text{et} \quad J_{ij}' = \langle \varphi_i^2 | h(1, 2) | \varphi_j^2 \rangle.$$

2.3. *Calcul de E_S* : il s'agit de l'énergie de l'état excité singulet.

On note ψ_S la fonction d'onde correspondante.

On note, en plus :

$$K_{ij} = \langle \varphi_i \varphi_j | h(1, 2) | \varphi_i \varphi_j \rangle.$$

Montrer que l'on a : $E_S = I_1 + I_2 + J_{12} + K_{12}$.

2.4. *Calcul de E_T* : il s'agit de l'énergie de l'état excité triplet. Calculer E_T en fonction de I_1 , I_2 , J_{12} et K_{12} .

2.5. *Diagramme énergétique.*

a) Montrer que $K_{12} > 0$.

b) Placer sur un axe énergétique les différentes valeurs de E_0 , E_S et E_T .

c) Le spectre d'émission du naphthalène, à basse température, peut être schématisé très simplement par 2 raies, l'une à $32\,000\text{ cm}^{-1}$ et l'autre à $21\,000\text{ cm}^{-1}$.

Identifier et interpréter ces 2 raies. Calculer la valeur de K_{12} correspondante (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

3. ABSORPTION DU RAYONNEMENT.

3.1. *Différentes transitions électroniques.* L'expérience permet de constater que les hydrocarbures saturés ne présentent pas de bande d'absorption pour $\lambda > 140\text{ nm}$, le méthanol absorbe à 183 nm , l'éthylène à 170 nm et une fonction carbonyle présente 2 bandes d'absorption : l'une vers $180\text{-}200\text{ nm}$ et l'autre vers 280 nm . Interpréter ces différents

résultats expérimentaux et préciser la nature de la transition électronique mise en jeu.

3.2. *Moments de transition.* L'absorption d'énergie rayonnante par la matière se fait par suite de l'interaction entre le champ \mathbf{E} de l'onde et les charges électriques de l'édifice envisagé, cette absorption étant proportionnelle au carré du moment de transition \mathbf{R} que l'on peut définir par :

$$\mathbf{R}_{12} = \langle \psi_1 | \sum_i \mathbf{r}_i | \psi_2 \rangle,$$

ψ_1 et ψ_2 étant les fonctions d'onde du système dans l'état initial et l'état final, \mathbf{r}_i étant le vecteur position de l'électron i .

a) Montrer que la transition est interdite entre états de multiplicité spectrale différente.

b) Comparer qualitativement les absorptions pour les transitions $\pi\text{-}\pi^*$ et $n\text{-}\pi^*$.

3.3. *Spectre d'absorption.*

a) Énoncer le principe de Franck-Condon.

b) Le spectre d'absorption est en fait constitué de bandes résolubles en raies. Interpréter ce résultat en utilisant un diagramme type Jablonski.

c) Dans quelle condition une molécule est-elle photodissociée ? Utiliser, pour montrer cette condition, un schéma clair et net.

3.4. *Evolution de l'état excité.*

a) Le système est passé de l'état fondamental S_0 au premier état excité S_1 . On appelle T_1 le premier état triplet. Préciser, à l'aide d'un diagramme de Jablonski, les différentes évolutions possibles du système depuis l'état S_1 vers l'état S_0 .

b) Expliquer pourquoi une molécule activée photochimiquement réagit sous l'état triplet.

II. ETUDE DE QUELQUES REACTIONS PHOTOCIMIQUES

1. ETUDE DU BUTADIÈNE-1,3.

On se propose de déterminer les niveaux d'énergie des électrons π du butadiène-1,3 à l'aide de la théorie CLOA simplifiée.

1.1. Montrer que des considérations de symétrie élémentaires permettent de regrouper les orbitales moléculaires φ en deux familles. Donner les relations entre les coefficients C_{ir} ($\varphi_i = \sum C_{ir} \chi_r$) suivant la symétrie de la fonction d'onde φ_i .

1.2. La remarque précédente permet de simplifier la résolution de l'équation séculaire. En déduire les niveaux d'énergie :

$$e_1, e_2, e_3, e_4, (e_1 < e_2 < e_3 < e_4)$$

en fonction de α et β .

On pose :

$$\begin{aligned} \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha \\ \beta_{12} = \beta_{34} = \beta \quad \text{et} \quad \beta_{23} = 0,5 \beta. \end{aligned}$$

1.3. Donner l'expression des orbitales moléculaires φ_i correspondantes. En déduire la fonction d'onde du butadiène dans son état fondamental.

1.4. A l'aide d'un schéma simple, montrer qu'il est facile de retrouver les signes des coefficients C_{ir} intervenant dans les différentes orbitales moléculaires φ_i .

1.5. En déduire la fonction d'onde du premier état excité.

2. PHOTOCYCLISATION DU BUTADIÈNE-1,3.

On obtient le cyclobutène.

2.1. Cette réaction est-elle conrotatoire ou disrotatoire ? Justifier la réponse. Que se passerait-il pour la cyclisation thermique ?

2.2. Quel stéréo-isomère obtient-on par photocyclisation de l'hexadiène-2,4 *trans*, *trans* ?

3. RÈGLES DE WOODWARD ET HOFFMANN.

3.1. Justifier le principe de la conservation de symétrie des orbitales dans la réaction de photocyclisation.

3.2. En classant les orbitales π du butadiène et les orbitales σ et π du cyclobutène, d'après leurs éléments de symétrie, établir le diagramme de corrélation entre ces différentes orbitales dans le cas d'une photocyclisation.

3.3. Reprendre le tracé du diagramme de corrélation dans le cas d'une thermocyclisation.

3.4. En déduire les règles de Woodward et Hoffmann pour les réactions électrocycliques.

4. ETUDE D'UN RÉARRANGEMENT SIGMATROPIQUE.

4.1. Par analogie avec le paragraphe 1.4., indiquer, sur un schéma, les signes des coefficients C_{ir} intervenant dans les différentes orbitales moléculaires du radical allyle.

4.2. On se propose d'étudier le réarrangement :



Selon que la réaction s'effectue par voie thermique ou photochimique, préciser le mode de celle-ci (suprafacial ou antarafacial).

Dans quel cas ce réarrangement est-il possible ?

5. PHOTO-ISOMÉRISATION DE CYCLOHEXADIÈNES.

On étudie la photo-isomérisation des diméthyl-5,6 diphenyl-1,4 cyclohexadiène-1,3 *cis* et *trans*, qui absorbent respectivement à 326 nm et 345 nm. Ces composés sont irradiés séparément en solution étherée désoxygénée à -30°C . Après disparition complète des diènes, le solvant est évaporé et on enregistre les spectres de RMN des produits primaires. Le diène *cis* donne un triène *l* dont le spectre de RMN présente les caractéristiques suivantes dans CDCl_3 à -15°C : un méthyle

à 1,47 (doublet $J = 7$ Hz); un méthyle faiblement couplé avec un proton central à 1,74 (doublet de doublet $J = 7$ Hz); deux H éthyléniques terminaux non équivalents à 5,72 (quintuplet dû à des coïncidences $J = 7$ Hz); deux H éthyléniques centraux à 6,25 (singulet élargi par couplage de l'un d'eux avec un méthyle); dix H aromatiques entre 6,8 et 7,5 (multiplet avec pic prédominant correspondant à 5 H à 7,08).

5.1. Donner la formule de chaque diène.

5.2. Pourquoi ne prend-on pas le spectre de RMN du triène 1 à température ordinaire ?

5.3. Préciser la configuration géométrique du triène 1.

5.4. Le déplacement chimique à 1,47 est anormalement bas pour un méthyle éthylénique. A quoi peut-on attribuer cela ?

5.5. Comparer l'influence du groupement phényle sur le déplacement chimique du méthyle dans un motif β -méthyl-styrène *cis* et dans un motif β -méthyl-styrène *trans*.

5.6. En tenant compte des résultats du paragraphe 3, montrer par un schéma clair que la stéréochimie du triène 1 correspond à une ouverture photochimique conrotatoire.

5.7. Le triène 2 provient du diène *trans*. Son spectre de RMN dans CDCl_3 à -40°C présente les caractéristiques suivantes : deux méthyles équivalents à 1,72 (doublet $J = 7$ Hz); deux H éthyléniques terminaux équivalents couplés avec un méthyle à 5,60 (quadruplet $J = 7$ Hz); deux H éthyléniques centraux équivalents à 6,51 (singulet); dix H aromatiques à 7,06 (singulet). Quelle est sa configuration géométrique ?

5.8. D'après les règles de Woodward et Hoffmann, à quels processus d'ouverture photochimique pouvait-on s'attendre pour le diène *trans* ? La configuration géométrique du triène 2 est-elle en accord avec ces processus ?

5.9. Les produits primaires 1 et 2 subissent ensuite une transformation thermique. Les deux isomères conduisent au même triène 3 par migration sigmatropique [1,7] d'hydrogène. Pour les deux triènes 1 et 2, la variation du logarithme de la concentration en triène 3, en fonction du temps, est linéaire, pour différentes températures. Quel est l'ordre des réactions ?

5.10. Les constantes de vitesse aux cinq températures étudiées sont données dans le tableau (page suivante).

A l'aide de la relation d'Eyring :

$$k = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

déterminer graphiquement les enthalpies et entropies standard d'activation.

$$K = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$R = 8,31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

triène 1 \longrightarrow triène 3	
t °C	$10^4 k$ (s ⁻¹)
24	0,268
33,5	0,729
42	1,701
50	3,625
58	7,454

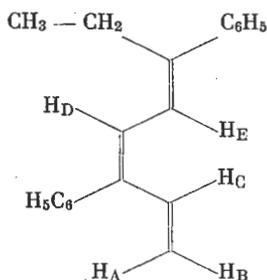
triène 2 \longrightarrow triène 3	
t °C	$10^4 k$ (s ⁻¹)
5	0,353
17	1,123
24	2,115
33	4,577
43,5	10,669

5.11. Le triène 3 absorbe à 320 nm, dans l'éthanol avec un coefficient d'extinction élevé. Par hydrogénation catalytique sur palladium, on obtient du diphényl-3,6 octane, sous forme d'un mélange d'isomères.

Par ozonolyse en milieu réducteur, il donne entre autres produits de la propiophénone, de l'éthane-dial (glyoxal), du méthanal et du phényl-glyoxal.

Son spectre de RMN, dans le mélange $\text{CDCl}_3 - \text{C}_6\text{D}_6$ à 100 MHz, peut s'analyser au premier ordre, avec les attributions suivantes : un groupement éthyle (triplet à 0,97 et quadruplet à 2,60 J = 7 Hz) ; H_A à 5,1 ; H_B à 5,22 ; H_C à 6,98 ; H_D à 6,42 ; H_E à 6,78 ; dix H vers 7,2 ; $J_{AB} = 2$ Hz ; $J_{AC} = 17$ Hz ; $J_{BC} = 11$ Hz.

Montrer que les résultats de l'hydrogénation catalytique, de l'ozonolyse et l'examen du spectre de RMN sont compatibles avec la structure suivante :



III. APPLICATION DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (R.P.E.) A L'ETUDE DES RADICAUX

1. THÉORIE DE LA R.P.E.

1.1. On considère un électron isolé de moment cinétique intrinsèque $\vec{\sigma}_e$. Exprimer $|\vec{\sigma}_e|$ en fonction du nombre quantique de spin s .

1.2. Donner l'expression du moment magnétique de l'électron $\vec{\mu}_e$ en fonction de $\vec{\sigma}_e$.

1.3. Soit \mathbf{B} un champ magnétique externe appliqué dans une direction référencée par Z .

Etablir l'expression de l'énergie du système, qui caractérise l'interaction entre \mathbf{B} et le moment magnétique de l'électron :

a) Quand $\vec{\sigma}_e$ est parallèle à \mathbf{B} ;

b) Quand $\vec{\sigma}_e$ est antiparallèle à \mathbf{B} .

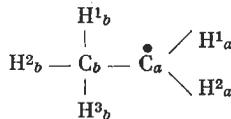
1.4. Le système est simultanément soumis à une radiation électromagnétique de fréquence $\nu = 9,5$ GHz. Quelle doit être la valeur du champ magnétique B pour que la radiation électromagnétique induise des transitions électroniques entre les niveaux Zeeman, conduisant ainsi au signal d'absorption de R.P.E.

On donne :

facteur de Landé pour l'électron :	$g \approx 2,$
magnéton de Bohr	$:\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2,$
constante de Planck	$:\hbar = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}.$

2. APPLICATION DE LA R.P.E. A L'ÉTUDE DES RADICAUX ALKYLE EN SOLUTION.

On prend comme exemple l'électron célibataire appartenant au radical éthyle CH_3CH_2 que nous représenterons :



Dans la suite du texte, on indicera a les hydrogènes (et les grandeurs associées) liés au carbone C_a , de même pour C_b .

2.1. Dans quel type d'orbitale se trouve l'électron célibataire ?

2.2. L'interaction entre les moments cinétiques de spin de l'électron ($\vec{\sigma}_e$) et du noyau d'hydrogène ($\vec{\sigma}_N$) entraîne la division des niveaux Zeeman : on appelle cette interaction, l'interaction hyperfine (h.f.). L'énergie d'interaction h.f. est la somme de deux termes.

i) Un terme isotrope (interaction de contact ou de Fermi) qui provient d'une densité de spin électronique Q_i non nulle sur un proton i :

$$E_c = \hbar a_i m_I m_S$$

m_I et m_S sont les valeurs propres des moments cinétiques dans la direction Z ,

a_i est la constante de couplage h.f. isotrope :

$$a_i = Q Q_i$$

Q est une constante ; les significations de Q et de q_i seront précisées au paragraphe 2.3.

ii) Un terme anisotrope qui correspond à l'interaction classique entre deux dipôles magnétiques :

$$E_d = b m_I m_S$$

$$b = \text{Cte} \left\langle \frac{1 - 3 \cos^2 \varphi}{r^3} \right\rangle$$

où r est le rayon vecteur électron-noyau i ,

φ l'angle que fait la direction de r avec la direction du champ magnétique,

$\left\langle \frac{1 - 3 \cos^2 \varphi}{r^3} \right\rangle$ est la valeur moyenne calculée sur toute l'orbitale contenant l'électron célibataire.

On rappelle que le nombre quantique de spin du proton est

$$I = \frac{1}{2}$$

- a) Que vaut E_d pour une solution diluée de radicaux ?
- b) Soit une solution diluée de radicaux éthyle.
 - En combien de sous-niveaux l'interaction h.f. avec les protons a divisera-t-elle chacun des niveaux Zeeman ? Donner l'expression de l'énergie de chaque sous-niveau sur un diagramme (on posera $a_a = a$).
 - Comment varient m_S et m_I au cours d'une transition ?
 - Combien de signaux R.P.E. observera-t-on dans ce cas particulier ? Généraliser à n atomes de spin nucléaire I .
- c) Soit \mathcal{J} l'intensité du signal R.P.E. en unité arbitraire, B la valeur du champ magnétique variant entre 0 et 0,7 T. La fréquence de la radiation micro-onde est constante : $\nu = 9,5$ GHz. Représenter sur un diagramme $\mathcal{J} = f(B)$ la position et les intensités relatives des signaux R.P.E. observés à la question 2.2.b.
- d) On donne ci-après le spectre R.P.E. du radical éthyle. Sachant que $a_a = 61,62$ MHz et $a_b = 75,35$ MHz, retrouver ce diagramme $\mathcal{J} = f(B)$.



2.3. On définit la densité de spin électronique ρ_i sur le noyau i comme :

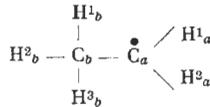
$$\rho_i = P_i(\alpha) - P_i(\beta)$$

α et β représentant respectivement les électrons de spin orienté parallèlement ou antiparallèlement au champ magnétique \mathbf{B} , et $P_i(\alpha)$ et $P_i(\beta)$ la somme des densités de spin électronique α et β sur le noyau i .

Q est positif si le spin de l'électron célibataire est parallèle à celui du proton i considéré, Q est négatif dans le cas contraire.

On considère le fragment $-\dot{C}_a-H^1_a$: soit α le spin assigné à l'électron célibataire. Représenter sur un schéma les possibilités d'arrangement de spin dans la liaison $\sigma_{C_a-H^1_a}$. Quel est l'arrangement le plus stable ? Quel est le signe de Q ?

2.4. Considérons maintenant le radical :



Soit toujours α le spin assigné à l'électron célibataire.

a) Représenter sur un schéma les possibilités d'arrangement de spin dans la liaison $\sigma_{C_b-H^1_b}$. Justifier l'existence d'une interaction h.f. isotrope. Quel est l'arrangement le plus stable ? Quel est le signe de a_b ?

b) A l'aide d'une représentation schématique des orbitales moléculaires concernées, montrer qu'il y a possibilité de recouvrement π entre l'orbitale contenant l'électron célibataire et les orbitales $\sigma_{C_b-H^1_b}$. Quelle est la conformation pour laquelle ce recouvrement est favorisé ?

3. INTERPRÉTATION DES SPECTRES R.P.E. DES MONOCRISTAUX DE RADICAUX ALKYLE.

A l'état solide, la constante de couplage h.f. \hat{A} s'exprime comme la somme d'un terme isotrope a_{iso} et d'un terme anisotrope b_{aniso} résultant de l'interaction dipolaire. \hat{A} est un tenseur diagonal, de valeurs principales A_{xx} , A_{yy} , A_{zz} ; on le décompose généralement selon :

$$\begin{vmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & A_{zz} \end{vmatrix} = a_{iso} + \begin{vmatrix} B_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & B_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & B_{zz} \end{vmatrix}$$

où $a_{iso} = \frac{1}{3} (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})$ est la composante isotrope ;

b_{aniso} composante anisotrope, est de trace nulle :

$$b_{aniso} = B_{xx} + B_{yy} + B_{zz}$$

3.1. On considère un monocristal d'un radical $R - \dot{C}_a H_a - R'$. On choisit un système de coordonnées telles que l'axe z soit parallèle à l'orbitale contenant l'électron célibataire, et l'axe y soit dirigé le long de la liaison $C_a H_a$. Etudier qualitativement l'interaction h.f. anisotrope b_{aniso} dans les trois cas suivants :

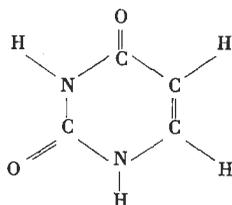
- \mathbf{B} est parallèle à la liaison $C_a H_a$;
- \mathbf{B} est perpendiculaire à la liaison $C_a H_a$ et perpendiculaire à l'axe z ;
- \mathbf{B} est perpendiculaire à la liaison $C_a H_a$ et parallèle à l'axe z .

On discutera le signe et l'importance relative des contributions B_{xx} , B_{yy} , B_{zz} de la composante anisotrope b_{aniso} de l'interaction h.f.

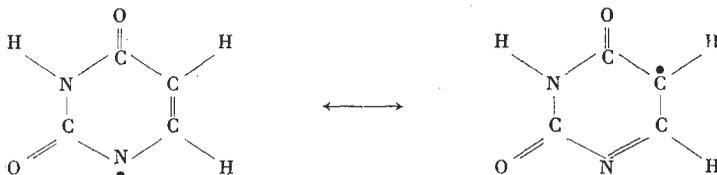
3.2. Que devient l'interaction h.f. anisotrope dans le cas d'un proton b ?

4. ETUDE R.P.E. DE L'IRRADIATION D'UN MONOCRISTAL D'URACILE (1).

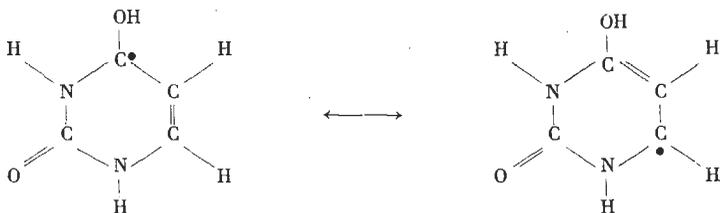
(1)



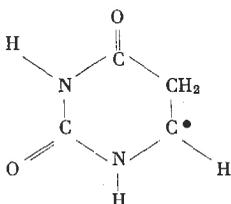
L'irradiation d'un monocristal d'uracile peut conduire aux radicaux suivants :



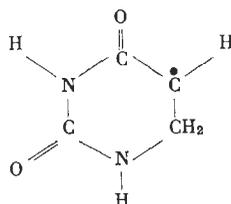
RADICAL I



RADICAL II



RADICAL III



RADICAL IV

On se propose d'identifier par R.P.E. le radical formé. Un dispositif permet d'orienter le monocristal dans toutes les directions par rapport au champ magnétique externe **B**. On rappelle que le spin nucléaire de ^{14}N est $I = 1$.

4.1. Quand on fait tourner la direction du champ magnétique dans le plan de la molécule, on observe deux raies h.f. distantes de A et d'égale intensité. La constante de couplage A varie avec l'orientation de **B**. Avec quel type de noyau, l'électron célibataire est-il en interaction

4.2. Quand le champ magnétique est orienté perpendiculairement au plan de la molécule on observe quatre signaux R.P.E., équidistants et d'intensité relative $1/2/2/1$ (l'intensité des signaux décroît quand **B** s'éloigne de cette position).

a) A quel type d'interaction h.f. a-t-on à faire ?

b) Quels sont les noyaux concernés. Justifier la réponse.

c) Que peut-on dire quant aux valeurs relatives des deux constantes de couplage observées.

d) Pourquoi cette interaction h.f. est-elle maximum quand le champ magnétique est perpendiculaire au plan de la molécule ?

Dans quel type d'orbitale se trouve l'électron célibataire ?

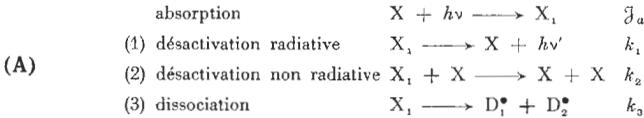
4.3. Quel est le radical obtenu par irradiation de l'uracile ? Justifier la réponse.

IV. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS PHOTOCHEMIQUES

Dans toute cette partie les concentrations molaires, notées $[X]$ pour l'espèce X , sont exprimées en mol.l⁻¹.

On se propose d'étudier de manière formelle la cinétique de réactions photochimiques en phase gazeuse. Dans de tels processus, on distingue généralement trois phases : l'absorption de lumière, les processus primaires et les réactions secondaires. Délaissant le premier stade, nous allons nous intéresser successivement aux deux suivants.

1. *Processus primaire* : nous admettrons pour celui-ci le mécanisme simplifié :



(1), (2) et (3) sont trois réactions compétitives.

\mathcal{J}_a , appelé communément « vitesse d'absorption de la lumière », est homogène à une vitesse de réaction (unité : mol (de quanta) l⁻¹ s⁻¹), les k_i sont les constantes de vitesse.

1.1. Donner l'expression du rendement quantique de dissociation, défini comme le rapport de la vitesse de dissociation à la vitesse d'absorption de la lumière :

$$q = \frac{d[D_1^*]/dt}{\mathcal{J}_a}$$

1.2. On définit, parallèlement à \mathcal{J}_a , la vitesse d'émission de lumière \mathcal{J}_e . Exprimer $q = \frac{\mathcal{J}_e}{\mathcal{J}_a}$.

Quels renseignements peut-on théoriquement attendre de l'étude de la courbe $q = f([X])$?

1.3. Le calcul précédent n'a qu'une valeur locale, c'est-à-dire pour un volume dV de matière. Les seules quantités réellement accessibles à l'expérience sont, d'une part la puissance lumineuse incidente reçue par le système réactionnel, Φ_0 , d'autre part la puissance lumineuse reçue par l'instrument de mesure : Φ_r , qui représente une fraction x de la puissance totale émise par désactivation radiative. Nous supposons que le faisceau incident de lumière, parallèle, garde une section constante dans la cellule de mesure dont le volume utile est V . L'absorption, qui a lieu selon la loi de Lambert, se fait sur une longueur l et le coefficient d'extinction molaire est ϵ .

a) Etablir la relation entre Φ_0 et \mathcal{J}_a . On notera N_a la constante d'Avogadro.

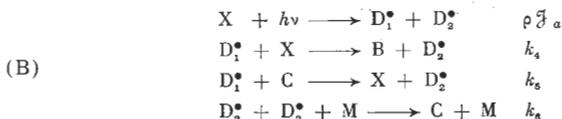
b) Etablir la relation entre Φ_r et $[X_1]$.

c) Exprimer $\frac{\Phi_0}{\Phi_r}$ en fonction de $[X]$.

2. *Réactions secondaires sans chaînes* : nous supposons que, conformément au bilan global du processus primaire, l'absorption de lumière par le corps X conduit à la création de deux intermédiaires D_1^* et D_2^* selon :



avec un rendement ρ , ce qui signifie que la « vitesse » de la réaction précédente peut s'écrire $\rho \mathcal{J}_a$. L'ensemble du processus, dont le bilan global est $2X \rightarrow B + C$, peut se schématiser ainsi :



M représente une espèce chimique qui n'intervient pas dans le bilan global.

2.1. Calculer le rendement global en B : $\rho_B = \frac{d[B]/dt}{\mathcal{J}_a}$. Comment varie-t-il au cours de la réaction ?

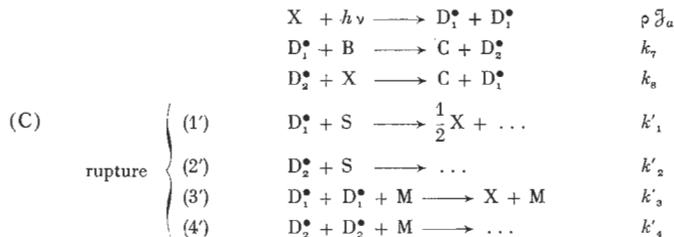
2.2. Montrer que si l'on connaît ρ_B pour diverses valeurs de $\frac{[C]}{[X]}$, on peut déterminer $\frac{k_5}{k_4}$.

2.3. Pour déterminer k_4 et k_5 une méthode consiste à mettre en compétition le processus (B) avec la réaction $D_1^* + E \rightarrow F + G$ de constante de vitesse k_E connue. Montrer, en calculant la nouvelle valeur ρ'_B du rendement global, que l'on peut ainsi atteindre k_4 et, par suite, k_5 .

2.4. Le processus (B) proposé précédemment est vraisemblablement celui de la dissociation du bromure d'hydrogène, selon le bilan $2\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$. Explicitiez le schéma réactionnel dans ce cas précis.

3. *Réactions secondaires avec chaînes* : nous supposons que le processus primaire a un résultat analogue à celui du cas précédent (question 2). Par contre la suite met en jeu une chaîne où intervient une seconde molécule initiale : B.

Nous expliciterons la suite des actes élémentaires selon le schéma (C) et nous supposons que les quatre processus de rupture n'interviennent pas simultanément :

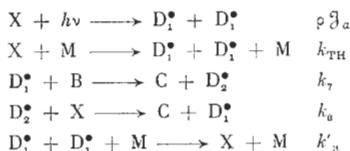


S symbolise l'effet de surface de la paroi et sera traité comme une espèce chimique; [S] est une fonction décroissante de la pression.

3.1. Discuter qualitativement l'effet de la pression sur l'un ou l'autre processus de rupture.

3.2. En réalité, toute réaction photochimique est accompagnée d'un processus « thermique » et on observe effectivement la superposition des deux processus : le processus photochimique, dont toutes les grandeurs seront indicées PH et le processus thermique, auquel correspondra l'indice TH.

En se plaçant dans le cas de la réaction (3'), on suppose que se surajoute un second processus, thermique, de dissociation de X. Ainsi le schéma d'ensemble est :



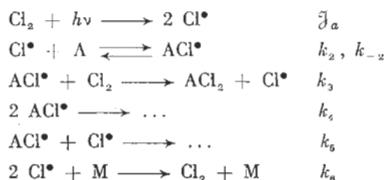
Montrer que :

$$\left(\frac{d[C]}{dt} \right)_{PH} = \left[\left(\frac{d[C]}{dt} \right)_{total}^2 - \left(\frac{d[C]}{dt} \right)_{TH}^2 \right]^{1/2}.$$

4. Cette partie est indépendante, dans une large mesure, des précédentes.

On admet, pour la photochloration, en phase gazeuse, des composés éthyléniques, le mécanisme suivant, dans lequel :

A désigne un composé éthylénique, M une molécule qui n'intervient pas dans le bilan global, k_i les constantes de vitesse :



Les produits de terminaison de réaction sont en quantités négligeables. Les quantités k_4 , k_5 et $k_6[M]$ sont d'ordre de grandeur peu différent.

4.1.

a) On demande de donner l'expression de la vitesse de formation de ACl_2 (équation 4.1) en fonction de α et des différentes constantes.

On posera :

\mathcal{J}_a : nombre de moles de quanta absorbés par unité de volume et par unité de temps (unité : $\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$).

$$\alpha = \frac{[\text{Cl}^\bullet]}{[\text{ACl}^\bullet]}.$$

Montrer que, si l'on suppose la chaîne assez longue,

$$\alpha = \frac{k_3 [\text{Cl}_2] + k_{-2}}{k_2 [\text{A}]}.$$

On admettra ce résultat pour la suite du problème.

b) Que devient l'équation 4.1. lorsque $[\text{A}]$ devient très grand ? (équation 4.2.).

c) Que devient l'équation 4.1. lorsque $[\text{A}]$ devient très petit ? (équation 4.3.).

d) La chloration du dichloroéthène-*cis* a donné les résultats suivants :

p	5,55	10,55	16,10	21,7	25,5	37,8	50,5	73,3
$10^2 v = -10^2 \frac{d[\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]}{dt}$	1,40	2,94	4,06	4,62	4,83	5,39	5,46	5,46

p représente la pression partielle de dichloroéthène-*cis* en mbar et v est exprimé en $\text{mmol l}^{-1} \text{s}^{-1}$. La température est de 40°C , la pression partielle de chlore est 200 mbar et \mathcal{J}_a vaut $3 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Montrer graphiquement que ces résultats sont en accord avec les conclusions des paragraphes *b* et *c*.

e) Aux valeurs intermédiaires de $[\text{A}]$, l'équation 4.1. prend une forme 4.4. que l'on déterminera, dans laquelle $[\text{A}]$ intervient à la

$$\text{puissance } \frac{1}{2}.$$

4.2. Influence de la température : les énergies d'activation et les facteurs de fréquence des réactions précédentes sont données dans le tableau ci-après pour quelques composés éthyléniques. L'énergie d'activation E est exprimée en kJ mol^{-1} ; A est le facteur de fréquence exprimé avec les unités du problème.

On se propose de montrer qu'à une certaine température, il y a un maximum de vitesse de réaction.

a) En prenant tout d'abord comme exemple la photochloration du tétrachlorure d'éthylène, sous une pression partielle de chlore de 0,2 bar, calculer la température pour laquelle $k_{-2} = k_3 [\text{Cl}_2]$.

	C ₂ H ₄		C ₂ H ₃ Cl		1,2 C ₂ H ₂ Cl ₂		1,1 C ₂ H ₂ Cl ₂		C ₂ HCl ₃		C ₂ Cl ₄	
2	10,8	0	10,8	6,30	10,6	6,30	10	0	10,6	6,30	10	0
- 2	14,5	98,8	14,4	99,6	14,3	84,9	14,3	84,9	14,3	85,4	13,4	70,3
3	10	4,18	9,4	3,76	9,3	10,5	9,4	17,2	9,3	22,0	8,9	22,6
4	10,7	0	10,5	1,25	11,1	2,09	10,6	5,02	9,9	2,09	9,3	0
5	12	0	11,9	0	11,9	0	11,9	0	11,9	0	11,9	0
	lg A	E										

b) Etablir les formes 4.4. bis et 4.4. ter de l'équation 4.4. respectivement à basse et haute température. Quelle est l'influence d'une variation de température dans ces deux domaines ?

c) Schématiser l'allure des courbes $\log v = f\left(\frac{l}{T}\right)$, dans

les deux cas précédents ; en déduire l'existence d'un maximum de vitesse de réaction. On ne cherchera pas à déterminer la température correspondant à ce maximum.

d) Peut-on généraliser le raisonnement précédent à l'ensemble des corps du tableau ?

V. APPLICATION DE LA CHIMIE DES RADIATIONS A LA DETERMINATION DE DONNEES THERMOCHEMIQUES

On se propose de déterminer les acidités relatives de divers composés organiques, et d'obtenir des données thermo-chimiques pour des anions organiques en phase gazeuse. On utilise un spectromètre de masse dont le principe est le suivant : sous l'impact d'électrons de faible énergie, un composé XY forme un ion négatif :



L'étape suivante est la déprotonation rapide et totale des acides AH et BH.



On laisse ensuite l'équilibre (1) s'établir :



et on calcule la constante d'équilibre K en mesurant le nombre de particules par cm³ pour chaque espèce. La température habituelle de ces expériences est 320 ± 5 K.

Les unités sont les mêmes que dans le tableau I.

1. ECHELLE D'ACIDITÉS RELATIVES EN PHASE GAZEUSE.

On utilise le nitrite de méthyle CH₃ONO comme source d'ions négatifs X⁻. Ceux-ci ont un rapport $\frac{m}{e} = -31$.

Pour un mélange d'alcools néopentylique $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}]$ et tertiobutylique $[(\text{CH}_3)_3\text{COH}]$, on détecte des ions A^- $\left(\frac{m}{e} = -73\right)$ et B^- $\left(\frac{m}{e} = -87\right)$.

a) Ecrire les équations des réactions en identifiant A^- et B^- .

b) Montrer que K est une mesure de l'acidité relative des deux alcools.

c) Relier K à l'enthalpie libre standard ΔG^0 à la température T . On calcule ΔG^0_{298} par l'expression :

$$\Delta G^0_{298} = \Delta G^0 + \Delta S^0(T - 298)$$

ΔS^0 est estimé par une méthode statistique.

d) En utilisant cette expression, quelle hypothèse fait-on sur l'enthalpie et l'entropie standard des réactions de transferts de protons (1) ?

e) On a mesuré ΔG^0_{298} pour les transferts de protons du méthanol à l'éthanolate (13,0 kJ mol⁻¹), du méthanol à la base conjuguée du toluène (1,4 kJ mol⁻¹), et du toluène à l'éthanolate (11,6 kJ mol⁻¹). Montrer la cohérence interne de ces données.

2. ECHELLE D'ACIDITÉS ABSOLUES.

a) $\Delta G^0_{(\text{AH})}$ est l'enthalpie libre standard pour la réaction $\text{AH} \rightarrow \text{A}^\bullet + \text{H}^\bullet$.

Relier ΔG^0 à $\Delta G^0_{(\text{AH})}$ et $\Delta G^0_{(\text{BH})}$.

b) $I_{(\text{H})}$ étant l'énergie d'ionisation de l'hydrogène, $A_{(\text{A})}$ l'affinité électronique du radical A^\bullet et $D_{(\text{AH})}$ l'enthalpie de la réaction $\text{AH} \rightarrow \text{A}^\bullet + \text{H}^\bullet$, trouver un cycle convenable pour calculer $\Delta H^0_{(\text{AH})}$.

c) Quelle influence ont la force de la liaison AH et l'affinité électronique du radical A^\bullet sur la force de l'acide AH ?

d) Compléter le tableau I. Les données sont en kJ mol⁻¹ à 298 K, sauf pour les entropies qui sont données en JK⁻¹ mol⁻¹. $I_{(\text{H})} = 1311$ kJ mol⁻¹.

TABLEAU I

	$D_{(\text{AH})}$	$A_{(\text{A}^\bullet)}$	$\Delta S^0_{(\text{AH})}$	$\Delta H^0_{(\text{AH})}$	$\Delta G^0_{(\text{AH})}$
CH_3OH	434,7	153,4	92,4		
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	434,7	166,4	92,0		
$n - \text{P}_r\text{OH}$	434,7	172,2	92,0		
$i - \text{P}_r\text{OH}$	430,1	177,2	92,0		
$t - \text{B}_u\text{OH}$	439,3	180,2	92,0		
$t - \text{B}_u\text{CH}_2\text{OH}$	434,7	186,0	92,0		
$\text{C}_0\text{H}_8\text{OH}$	361,6	227,4	96,1		

e) On donne dans le tableau II, ΔG^0_{298} pour les équilibres de transferts de protons :



En déduire l'acidité absolue $\Delta G^0_{298}(\text{AH})$.

TABLEAU II

	ΔG^0_{298}	$\Delta S^0_{298}(\text{AH})$	$\Delta H^0_{298}(\text{AH})$
Pyrrrole	85,3	108,7	108,3
Cyclopentadiène	102,0	86,9	135,4
Aniline	56,8	102,0	86,9
Éthanal	57,7	95,3	- 165,9

Les unités sont les mêmes que dans le tableau I.

3. ACCÈS A DES DONNÉES THERMOCIMIQUES.

$\Delta H^0_{(\text{AH})}$ peut aussi être exprimé à partir des enthalpies standard de formation de A^- , H^+ et AH :

$$\Delta H^0_{f 298}(\text{H}^+) = 1535 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

a) A l'aide des données du tableau II, calculer les enthalpies standard de formation des ions A^- .

b) Pour le pyrrole et l'éthanal, les affinités électroniques $A_{(\text{A})}$ ont été déterminées respectivement égales à 230,3 et 174,3 kJ mol^{-1} ; calculer les enthalpies de dissociation $D_{(\text{AH})}$. Pour l'aniline, on connaît $D_{(\text{AII})} = 334,3 \text{ kJ mol}^{-1}$; calculer l'affinité électronique du radical $\text{CC}_6\text{H}_5\text{NH}^\bullet$.

c) Comparer l'enthalpie de dissociation du pyrrole à celle du cyclopentadiène : 339,4 kJ mol^{-1} . Commenter.

SOLUTION

I. PHOTOCHEMIE QUANTIQUE

1. NIVEAUX D'ÉNERGIE D'UNE MOLÉCULE.

1.1. Théorie CLOA.

a) On peut écrire pour l'énergie $E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_i e_i$
avec $e_i = \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle$.

b) On établit l'expression classique, $e_i = \frac{\sum_r \sum_s C_{ir} C_{is} h_{rs}}{\sum_r \sum_s C_{ir} C_{is} S_{rs}}$.

c) On minimise l'énergie e_i par rapport aux coefficients C_{is} , ce qui conduit à :

$$\sum_r C_{ir} (h_{rs} - e_i S_{rs}) = 0.$$

d) L'équation séculaire s'écrit :

$$\text{déterminant } | h_{rs} - e S_{rs} | = 0$$

e) Par utilisation du symbole de Kronecker, on a :
 $S_{rs} = \delta_{rs}$.

f) On retrouve la définition de l'intégrale coulombienne, α_r ,
et de l'intégrale de liaison, β_{rs} .

1.2. Exemples.

$$a) \quad e = \alpha \pm \beta; \quad \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 + \chi_2);$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 - \chi_2); \quad \psi(1,2) = \varphi_1(1) \cdot \varphi_1(2).$$

$$b) \quad e_1 = \alpha + 1,58 \beta; \quad e_2 = \alpha - 0,68 \beta;$$

$$\varphi_1 = 0,62 \chi_C + 0,78 \chi_O; \quad \varphi_2 = 0,85 \chi_C - 0,53 \chi_O;$$

$$\psi(1,2) = \varphi_1(1) \cdot \varphi_1(2).$$

2. ETUDE D'ÉTATS EXCITÉS.

2.1. Multiplicité spectrale.

a) La fonction d'onde doit être antisymétrique pour l'échange des deux électrons, ce qui n'est pas le cas pour $\psi(1,2)$.

Il faut donc faire intervenir une fonction antisymétrique de spin, soit :

$$\psi(1,2) = \varphi_1(1) \cdot \varphi_1(2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \cdot \beta(2) - \alpha(2) \cdot \beta(1)].$$

L'état fondamental est l'état singulet.

b) On envisage quatre états excités (2 singulets et 2 triplets).

c) A la fonction d'espace symétrique,

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) + \varphi_1(2) \cdot \varphi_2(1)],$$

on associe la fonction de spin antisymétrique,

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] : \text{état } S = 0.$$

A la fonction d'espace antisymétrique,

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) - \varphi_1(2) \cdot \varphi_2(1)],$$

on associe l'une des trois fonctions de spin symétrique :

$$\alpha(1) \cdot \alpha(2); \quad \beta(1) \cdot \beta(2); \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \cdot \alpha(2) + \beta(1) \cdot \beta(2)].$$

On obtient l'état triplet, $S = 1$.

d) L'hamiltonien n'agit pas sur les variables de spin.

2.2. Calcul de E_0 .

a) Le terme de répulsion électronique apparaît dans

$$h(1,2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}; \quad r_{12} \text{ étant la distance entre les deux électrons.}$$

b) On trouve : $E_0 = 2I_1 + J_{11}$.

2.3. Calcul de E_S .

Avec les notations de l'énoncé, on trouve :

$$E_S = I_1 + I_2 + J_{12} + K_{12}.$$

2.4. Calcul de E_T

Le calcul est similaire, seul un signe change dans l'expression de la fonction d'onde spatiale et $E_T = I_1 + I_2 + J_{12} - K_{12}$.

2.5. *Diagramme énergétique.*

a) K_{12} est positif car il correspond à l'énergie de répulsion coulombienne.

b) On trouve les énergies dans l'ordre : $E_0 < E_T < E_S$.

c) Raie de phosphorescence à $21\,000\text{ cm}^{-1}$ et raie de fluorescence à $32\,000\text{ cm}^{-1}$.

On trouve $K_{12} = 66\text{ kJ mol}^{-1}$.

3. ABSORPTION DU RAYONNEMENT.

3.2. *Moments de transition.*

a) L'opérateur position, r_i , n'agissant pas sur les variables de spin, le moment de transition est nul entre états de multiplicité spectrale différente, par suite de l'orthogonalité des fonctions de spin.

b) L'absorption $\pi\text{-}\pi^*$ est plus importante par suite du plus grand recouvrement des orbitales moléculaires correspondantes.

3.3. *Spectre d'absorption.*

a) Il s'agit d'une transition verticale.

b) L'intervention de différents niveaux vibrationnels explique le spectre de raies.

3.4. *Evolution de l'état excité.*

a) On peut observer : la fluorescence, passage $S_1 \rightarrow S_0$; la conversion intersystème $S_1 \rightarrow T_1$; la phosphorescence $T_1 \rightarrow S_0$.

b) La durée de vie de l'état triplet est supérieure à celle de l'état singulet.

II. ETUDE DE QUELQUES REACTIONS PHOTOCHEMIS

1. ETUDE DU BUTADIÈNE-1,3.

1.1. Il existe un plan de symétrie dans le butadiène-1,3 (*cis*).

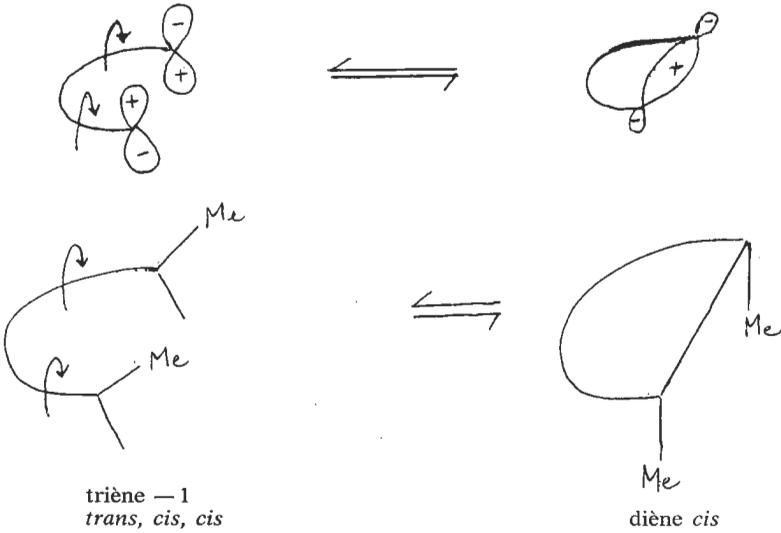
1.2. Le calcul classique conduit à :

$$e_1 = \alpha + 1,28\beta ; \quad e_2 = \alpha + 0,78\beta ; \quad e_3 = \alpha - 0,78\beta ; \\ e_4 = \alpha + 1,28\beta .$$

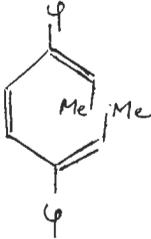
$$1.3. \quad \begin{aligned} \varphi_1 &= 0,44(x_1 + x_4) + 0,56(x_2 + x_3) \\ \varphi_2 &= 0,56(x_1 - x_4) + 0,44(x_2 - x_3) \\ \varphi_3 &= 0,56(x_1 + x_4) - 0,44(x_2 + x_3) \\ \varphi_4 &= 0,44(x_1 - x_4) - 0,56(x_2 - x_3) . \end{aligned}$$

Dans l'état fondamental,

$$\psi = \varphi_1(1) \cdot \varphi_1(2) \cdot \varphi_2(3) \cdot \varphi_2(4) .$$

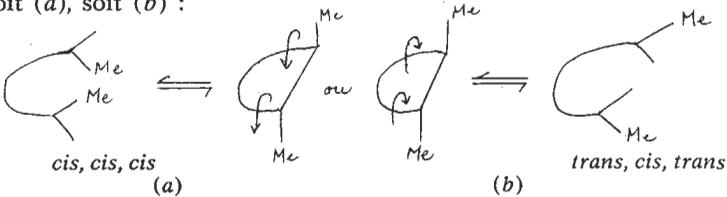


5.7. Il s'agit d'un composé symétrique, soit *cis, cis, cis*, soit *trans, cis, trans*. Les questions 5.4. et 5.5. permettent de penser qu'il s'agit du triène *cis, cis, cis* dans lequel on trouve deux motifs *trans* β -méthyl-styrène :



diphényl-3,6 octatriène-2,4,6-(2 Z, 4 Z, 6 Z)

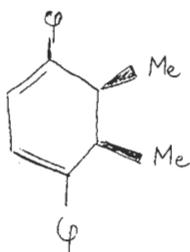
5.8. Le triène 2 est un polyène à $4n + 2$ électrons π . La plus haute OM occupée dans le premier état excité est antisymétrique. On pouvait s'attendre à une ouverture conrotatoire du diène *trans*, soit (a), soit (b) :



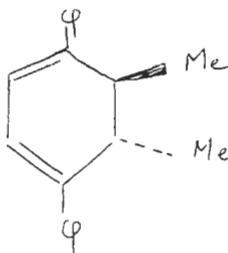
II. Cette partie est extraite de l'article de P. Courtot et R. Rumin, *Bull. Soc. Chim. France*, B, 4238, 1972.

5. PHOTO-ISOMÉRIISATION DE CYCLOHEXADIÈNES.

5.1.



diène *cis*



diène *trans*

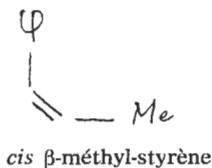
5.2. Pour éviter l'isomérisation thermique.

5.3. Le spectre de RMN montre sans ambiguïté qu'il s'agit d'un composé dissymétrique, il est donc *trans, cis, cis* :

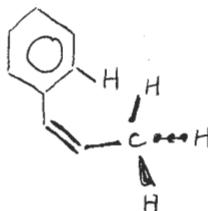
diphényl-3,6 octatriène-2,4,6-(2 E, 4 Z, 6 Z).

5.4. Le déplacement chimique à 1,47 anormalement bas peut être attribué à un blindage par un radical phényle.

5.5. Dans un motif *cis* β -méthyl-styrène, il y a gêne stérique entre le radical CH_3 et l'hydrogène en ortho. Cette gêne maintient le radical CH_3 hors du plan du cycle. On s'attend donc à un blindage du méthyle par effet de cycle, par rapport à un motif *trans* β -méthyl-styrène :



cis β -méthyl-styrène



5.6. La plus haute OM occupée est antisymétrique. Le triène 1 est un polyène à $4n + 2$ électrons π , sa cyclisation photochimique est donc conrotatoire, il provient d'une ouverture photochimique conrotatoire du diène *cis*.

1.4. Le nombre d'interactions liantes décroît avec l'énergie des orbitales moléculaires.

1.5. La fonction d'onde du premier état excité s'écrit :

$$\psi_1 = \varphi_1(1) \cdot \varphi_1(2) \cdot \varphi_2(3) \cdot \varphi_3(4).$$

2. PHOTOCYCLISATION DU BUTADIÈNE-1,3.

2.1. La réaction est disrotatoire car elle met en jeu φ_3 (HOMO) admettant un plan de symétrie. Bien sûr, la réaction thermique serait conrotatoire.

2.2. On obtient le diméthyl-3,4 cyclobutène (*cis*).

3. RÈGLES DE WOODWARD ET HOFFMANN.

3.1. Les molécules initiale et finale ont les mêmes éléments de symétrie qui se conservent au cours de la réaction.

3.2. et 3.3. Questions classiques (voir ouvrages de Chimie Organique).

3.4. Un polyène à $4n$ électrons π subit une cyclisation disrotatoire (photochimique), conrotatoire (thermique).

Pour un polyène à $4n+2$ électrons π , il y a permutation des deux processus.

4. ETUDE D'UN RÉARRANGEMENT SIGMATROPIQUE.

4.1. Dans l'orbitale la plus stable, φ_1 , les trois coefficients sont positifs ;

dans φ_2 : $C_1 = -C_3$ et $C_2 = 0$

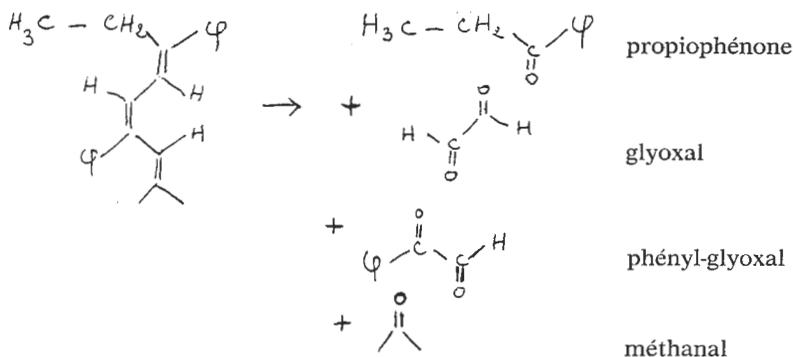
et dans φ_3 : $C_1 = C_3 > 0$ et $C_2 < 0$.

4.2. L'état fondamental du radical allyle est $\varphi_1^2 \cdot \varphi_2$.

Par voie thermique (l'HOMO est φ_2), l'atome H doit traverser le plan de la molécule : il s'agit d'une réaction antarafaciale impossible.

Par voie photochimique (l'HOMO est φ_3), l'atome H reste du même côté du plan de la molécule : réaction suprafaciale possible.

Le réarrangement est donc possible par voie photochimique et il est suprafacial.



Le spectre de RMN est compatible avec la structure proposée : vingt H.

Les déplacements chimiques de H_A , H_B , H_C , H_D , H_E sont ceux de protons éthyléniques.

Le massif à 7,2 correspond aux protons aromatiques. J_{AC} est un couplage entre protons *trans* sur une double liaison, J_{BC} est un couplage *cis*, J_{AB} un couplage gem.

III. APPLICATION DE LA R.P.E. A L'ETUDE DES RADICAUX

1. THÉORIE DE LA R.P.E.

$$1.1. \vec{\sigma}_e = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{S(S+1)}$$

$$1.2. \vec{\mu}_e = g_e \mu_B \vec{\sigma}_e$$

$$1.3. E = -\vec{\mu}_e \cdot \mathbf{B} = -g_e \mu_B \vec{\sigma}_e \cdot \mathbf{B} = -g_e \mu_B m_S B$$

$$a) m_S = +\frac{1}{2} \text{ quand } \vec{\sigma}_e \text{ est parallèle à } \mathbf{B},$$

$$E = -\frac{1}{2} g_e \mu_B B,$$

$$b) m_S = -\frac{1}{2} \text{ quand } \vec{\sigma}_e \text{ est antiparallèle à } \mathbf{B},$$

$$E = +\frac{1}{2} g_e \mu_B B.$$

$$1.4. \Delta m_S = \pm 1.$$

Condition de résonance : $\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B$. On en déduit :

$$B = 0,3397 \text{ T.}$$

2. APPLICATION DE LA R.P.E. A L'ÉTUDE DES RADICAUX ALKYLE EN SOLUTION.

Le carbone C_a est hybride sp_2 , l'électron célibataire est dans l'orbitale p_z .

$$2.2. a) \left\langle \frac{1 - \cos^2 \varphi}{r^3} \right\rangle = 0 \quad \text{donc} \quad E_d = 0.$$

$$b) \text{ Il y a deux protons } a \quad \text{donc} \quad I = 2 \times \frac{1}{2} = 1.$$

$m_I = 0, \pm 1$. A chaque valeur de m_S correspondent trois sous-niveaux m_I d'énergie :

$$E = -g_e \mu_B m_S B + h a m_I m_S \text{ (fig. 1).}$$

Règles de transitions

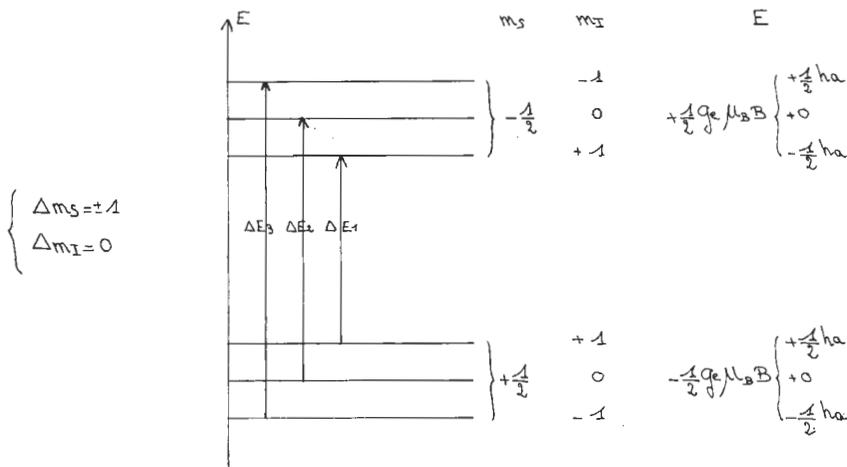


Fig. 1

— On observe 3 signaux R.P.E.

— On observe $2nI + 1$ signaux R.P.E.

$$c) \nu = C^{te} \quad h\nu = \Delta E_1 = \Delta E_2 = \Delta E_3.$$

Les champs de résonance correspondants sont (fig. 2) :

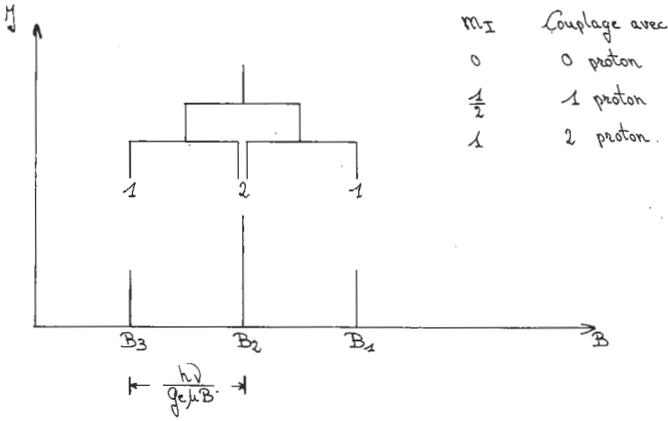


Fig. 2

$$B_1 = \frac{h\nu}{g_e \mu_B} + \frac{ha}{g_e \mu_B}; \quad B_2 = \frac{h\nu}{g_e \mu_B}; \quad B_3 = \frac{h\nu}{g_e \mu_B} - \frac{ha}{g_e \mu_B}$$

$$d) \frac{h\nu}{g_e \mu_B} = 0,357 \cdot 10^{-10} \text{ T}$$

$$A_b = 26,9 \cdot 10^{-4} \text{ T},$$

$$A_a = 22 \cdot 10^{-4} \text{ T},$$

la distribution des intensités relatives des raies de résonance est donnée sur la fig. 3.

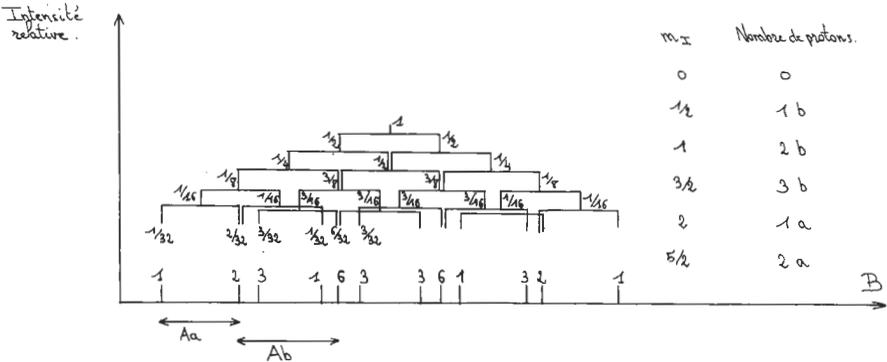
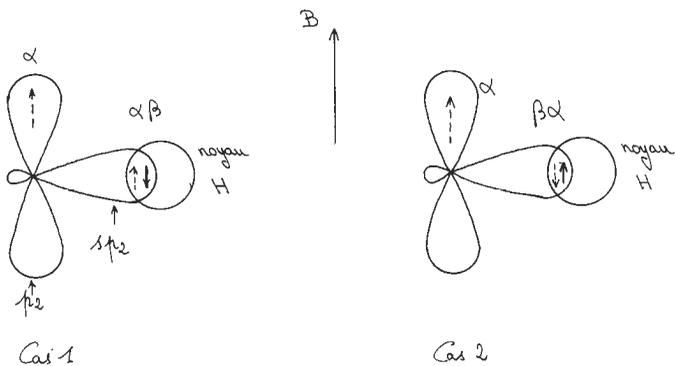


Fig. 3

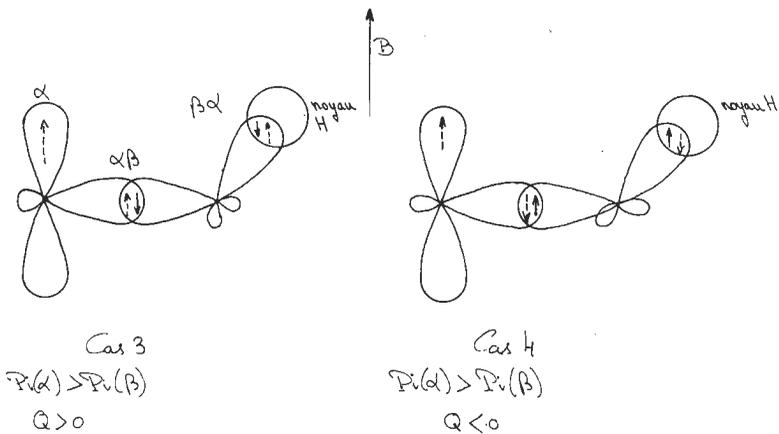
2.3. Règle de Hund : le cas 1 est plus probable que le cas 2 (fig. 4).



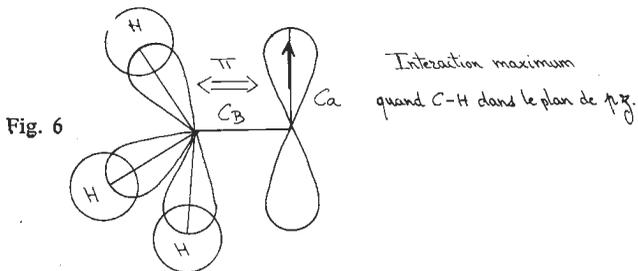
$P_i(\alpha) > P_i(\beta)$, donc il existe une densité électronique φ_i sur le noyau H ; $Q > 0$.

2.4.

a) Règle de Hund : cas 3 plus favorable que cas 4 (fig. 5).



b) (fig. 6).



3. INTERPRÉTATION DES SPECTRES R.P.E. DES MONOCRISTAUX DE RADICAUX ALKYLE.

3.1. $m_I m_S < 0$. Pour que E_d soit positif, il faut que :

$$1 - 3 \cos^2 \varphi < 0.$$

$E_d = 0$ quand $\varphi = \pm 54,7^\circ$ (fig. 7).

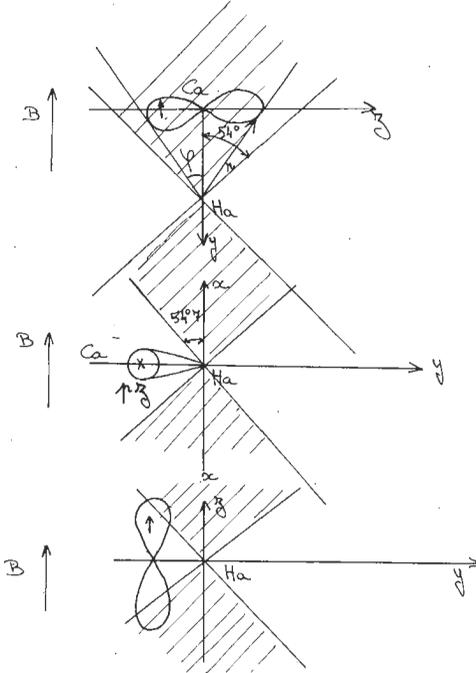


Fig. 7

a) La zone hachurée correspond à la zone où $E_d = 0$. L'orbitale p_z est dans la zone hachurée donc B_{yy} est grand et positif.

b) L'orbitale p_z est dans la zone où $E_d = < 0$ donc B_{xx} est grand et négatif.

c) L'orbitale p_z est à la fois dans la zone où $E_d > 0$ et dans la zone où $E_d < 0$. B_{zz} est faible et le signe est indéterminé.

3.2. E_d décroît en $1/r^3$, donc E_d est faible pour un proton b .

4. ETUDE R.P.E. DE L'IRRADIATION D'UN MONOCRISTAL D'URACILE.

4.1. On observe deux raies d'intensité équivalente : $m_I = \frac{1}{2}$.

Il s'agit d'une interaction hyperfine anisotrope. Par conséquent, l'électron célibataire est en interaction avec un proton α .

4.2.

a) Interaction h.f. anisotrope correspondant à un couplage en α .

b) Un proton seul donnerait 2 raies ($I = 1/2$).

Un azote seul donnerait 3 raies ($I = 1$).

Les deux noyaux H et N doivent intervenir.

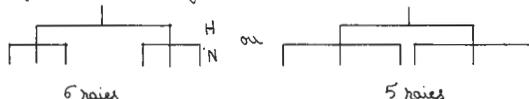
c) Etude des différents cas possibles (fig. 8).

Les deux couplages sont équivalents.

• Couplage avec N > Couplage avec H.



• Couplage avec H > Couplage avec N



• Couplages équivalents.

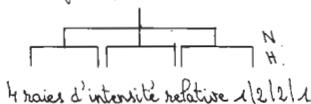
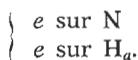


Fig. 8

d) L'intensité des signaux est maximum quand l'orbitale contenant l'électron célibataire est parallèle à \mathbf{B} .

Le couplage avec l'azote n'intervient que lorsque \mathbf{B} est perpendiculaire au plan du cycle : l'orbitale p_z de l'azote est perpendiculaire au plan du cycle.

4.3. Formes mésomère du radical I :



IV. CINETIQUE DES REACTIONS PHOTOCHEMIQUES

1. *Processus primaires :*

1.1. $\frac{d[D_1^*]}{dt} = k_3[X_1]$. Le principe de l'état stationnaire

appliqué à X_1 donne :

$$\mathcal{J}_a = k_1[X_1] + k_2[X_1][X] + k_3[X_1]$$

d'où l'on déduit :

$$q = \frac{1}{1 + (k_1 + k_2[X])/k_3}$$

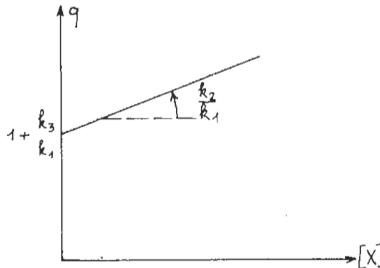


Fig. 1

1.2. Comme $\mathcal{J}_e = k_1[X]$, on a : $q = 1 + \frac{k_3 + k_2[X]}{k_1}$.

De l'étude de la courbe, on tire : $\frac{k_3}{k_1}$ et $\frac{k_2}{k_1}$.

1.3.

a) La puissance absorbée est : $a \Phi_0 [1 - \exp(-\epsilon [X] l)]$
 ou $\mathcal{J}_a \cdot h\nu N_a V$. On en déduit : $\mathcal{J}_a = \frac{\Phi_0}{h\nu N_a l} (1 - \exp(-\epsilon [X] l))$.

b) $\Phi_r = x\Phi_F$ (Φ_F puissance émise par désactivation radiative) :

$$\Phi_r = xk_1[X_1] V h\nu N_a$$

c) Le principe de l'état stationnaire appliqué à X_1 donne :

$$a \Phi_0 (1 - \exp(-\epsilon [X] l)) \dots$$

$$\dots = [k_1[X_1] + k_2[X_1][X] + k_3[X_1]] V h\nu N_a$$

on en tire : $[X_1]$ et $\Phi_r = x k_1 \frac{a \Phi_0 (1 - \exp(-\varepsilon [X] l))}{k_1 + k_2 [X] + k_3}$.

$$\text{D'où : } \frac{\Phi_0}{\Phi_r} = \frac{l}{V_x} \cdot \frac{1 + k_2 [X]/k_1 + k_3/k_1}{1 - \exp(-\varepsilon [X] l)}$$

2. Réactions secondaires sans chaînes :

$$2.1. \frac{d[B]}{dt} = k_4 [D_1^*] [X]; \text{ avec :}$$

$$Q \mathcal{J}_a = k_4 [D_1^*] [X] + k_5 [D_1^*] [C],$$

$$\text{on a : } Q_B = \frac{Q}{1 + \frac{k_5}{k_4} \cdot \frac{[C]}{[X]}}$$

Au début $[C] = 0$ donc $Q_B = Q$. Puis $Q_B \simeq 0$.

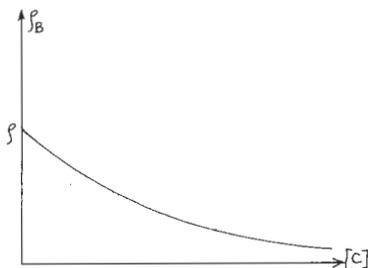


Fig. 2

2.2. On peut écrire :

$$\frac{1}{Q_B} = \frac{1}{Q} + \frac{k_5}{Q k_4} \frac{[C]}{[X]} \quad \frac{k_5}{k_4} = \frac{a}{b}$$

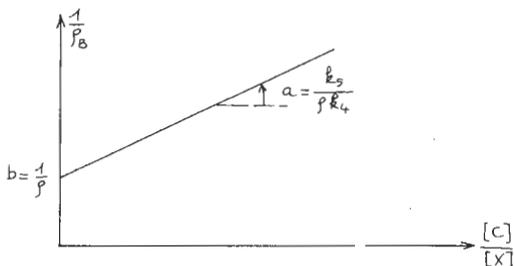


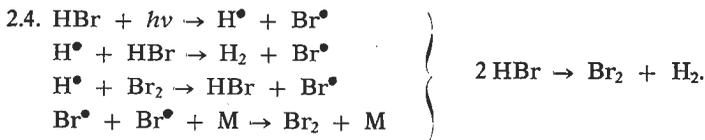
Fig. 3

2.3. De $q \mathcal{J}_a = k_4 [D_1^*] [X] + k_5 [D_1^*] [C] + k_E [D_1^*] [E]$, on

tire $[D_1^*]$. Or $q'_B = \frac{k_4 [D_1^*] [X]}{\mathcal{J}_a}$,

de $\left\{ \begin{array}{l} q'_B = \frac{q}{1 + \frac{k_5}{k_4} \cdot \frac{[C]}{[X]} + \frac{k_E}{k_4} \cdot \frac{[E]}{[X]}} \\ q_B = \frac{q}{1 + \frac{k_5}{k_4} \cdot \frac{[C]}{[X]}} \end{array} \right.$

on déduit : $q \cdot \left(\frac{1}{q'_B} - \frac{1}{q_B} \right) = \frac{k_E}{k_4} \cdot \frac{[E]}{[X]}$, d'où k_4 puis k_5 .



3. Réactions secondaires avec chaînes.

3.1. Si la pression augmente,

$[\delta]$ diminue : (1') et (2') sont défavorisées,

$[M]$ augmente : (3') et (4') sont favorisées,

donc (3') et (4') sont des processus de haute pression ; (1') et (2') de basse pression.

3.2. $\left(\frac{d[C]}{dt} \right)_{total} = k_7 [B] [D_1^*] + k_8 [D_2^*] [X]$. Le principe de l'état stationnaire appliqué à D_2^* donne $k_8 [D_2^*] [X] = k_7 [D_1^*] [B]$ et donc $\left(\frac{d[C]}{dt} \right)_{total} = 2 k_7 [D_1^*] [B]$.

• Lorsque le processus thermique a lieu seul, en appliquant le principe de l'état stationnaire à D_1^* et D_2^* , on peut écrire :

$$2 k_{TH} [X] [M] = 2 k'_3 [D_1^*]^2 [M]$$

d'où :

$$[D_1^*] = \left(\frac{k_{TH}}{k'_3} [X] \right)^{1/2} \text{ et } \left(\frac{d[C]}{dt} \right)_{TH} = 2 k_7 \left(\frac{k_{TH}}{k'_3} [X] \right)^{1/2} [B].$$

• De même, pour le processus photochimique seul,

$$\left\{ \begin{array}{l} 2 \varrho \mathcal{J}_a + k_8 [D_2^*] [X] = k_7 [D_1^*] [B] + 2 k'_3 [D_1^*]^2 [M] \\ k_8 [D_2^*] [X] = k_7 [D_1^*] [B] \end{array} \right\}$$

$$[D_1^*] = \left(\frac{\varrho \mathcal{J}_a}{k'_3 [M]} \right)^{1/2} \text{ et } \left(\frac{d[C]}{dt} \right)_{PH} = 2 k_7 \left(\frac{\varrho \mathcal{J}_a}{k'_3 [M]} \right)^{1/2} [B].$$

• Enfin, si les deux processus ont lieu simultanément,
 $2 \varrho \mathcal{J}_a + 2 k_{TH} [X] [M] + k_8 [D_2^*] [X] = k_7 [D_1^*] [B] + 2 k'_3 [D_1^*]^2 [M]$

donne : $[D_1^*] = \left(\frac{\varrho \mathcal{J}_a}{k'_3 [M]} + \frac{k_{TH} [X]}{k'_3} \right)^{1/2}$, d'où :

$$\left(\frac{d[C]}{dt} \right)_{total} = 2 k_7 \left(\frac{\varrho \mathcal{J}_a}{k'_3 [M]} + \frac{k_{TH} [X]}{k'_3} \right)^{1/2}$$

qui vérifie la relation proposée.

4. 4.1.

$$a) \frac{d[ACl_2]}{dt} = k_3 [ACl] [Cl_2]. \text{ Le principe de l'état stationnaire appliqué à Cl et ACl donne :}$$

$$2 \mathcal{J}_a + k_{-2} [ACl] + k_3 [ACl] [Cl_2] \dots$$

$$\dots = k_2 [A] [Cl] + k_5 [ACl] [Cl] + 2 k_6 [Cl]^2 [M]$$

$$k_2 [Cl] [A] \dots$$

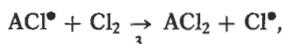
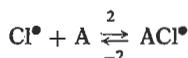
$$\dots = k_{-2} [ACl] + k_3 [ACl] [Cl_2] + 2 k_4 [ACl]^2 + k_5 [ACl] [Cl]$$

d'où :

$$[ACl] = \left(\frac{\mathcal{J}_a}{k_4 + k_5 \alpha + k_6 \alpha^2 [M]} \right)^{1/2}$$

$$\text{et } \frac{d[ACl_2]}{dt} = k_3 \left(\frac{\mathcal{J}_a}{k_4 + k_5 \alpha + k_6 \alpha^2 [M]} \right)^{1/2} [Cl_2] \text{ (4.1).}$$

Si la chaîne est assez longue, la phase déterminante est :



on déduit facilement de $k_2 [Cl] [A] = k_{-2} [ACl] + k_3 [ACl] [Cl_2]$,

$$\text{la relation proposée : } \alpha = \frac{k_3 [Cl_2] + k_{-2}}{k_2 [A]}.$$

b) Si [A] augmente, α diminue et :

$$k_4 \gg k_5 \alpha \gg k_6 \alpha^2 [M].$$

D'où : $v = k_3 \left(\frac{j_a}{k_4} \right)^{1/2} [Cl_2]$ (4.2).

c) Si [A] diminue, le terme en k_6 devient prépondérant

et $v = \left(\frac{j_a}{k_6 [M]} \right)^{1/2} \cdot \frac{k_3 [Cl_2]}{\alpha}$ (4.3).

d) Pour les pressions faibles, $v \propto [A]$ (4.3).

A forte pression, v est indépendant de [A] (4.2).

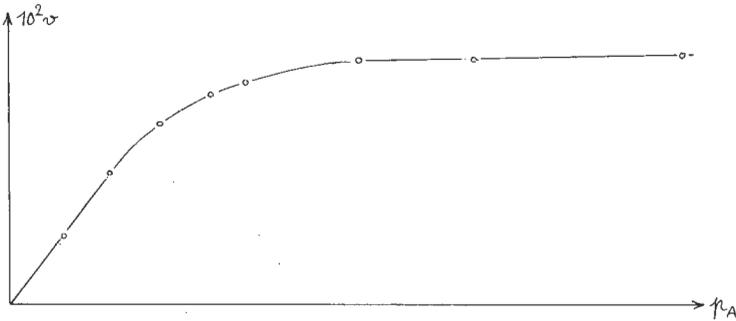


Fig. 4

e) Si $k_5 \alpha \gg k_4$ et $k_6 \alpha^2 [M]$, alors :

$$v = \left(\frac{j_a}{k_5 \alpha} \right)^{1/2} k_3 [Cl_2] = j_a^{1/2} \frac{k_3 k_2^{1/2}}{k_5^{1/2}} \cdot \frac{[A]^{1/2} [Cl_2]}{(k_3 [Cl_2] + k_{-2})^{1/2}}$$
 (4.4).

4.2.

a) On a :

$k_{-2} = A_{-2} \exp(-E_{-2}/RT)$ et $k_3 = A_3 \exp(-E_3/RT)$,
 par ailleurs $p_{Cl_2} = 0,2$ bar.

A température ambiante, $[Cl_2] = \frac{p}{RT} \approx 8$ mol/l,

$$\frac{k_{-2}}{k_3 [Cl_2]} = \frac{A_{-2}}{A_3} \exp\left(-\frac{E_{-2} - E_3}{RT}\right) \cdot \frac{1}{[Cl_2]} \dots$$

$$\dots = 3953 \exp\left(-\frac{5743}{T}\right)$$

qui vaut 1 pour $0 = 8,28 - \frac{5743}{T}$ $T = 693$ K. Donc :

pour $T \ll 693$ K $k_{-2} \ll k_3 [\text{Cl}_2]$

pour $T \gg 693$ K $k_{-2} \gg k_3 [\text{Cl}_2]$.

b) A basse température :

$$v' = \mathcal{J}_a^{1/2} \left(\frac{k_3 \cdot k_2}{k_5} \right)^{1/2} [\text{A}] [\text{Cl}_2]^{1/2} \text{ (4.4. bis).}$$

de la forme $v' = K \exp \left(\frac{E_3 + E_2 - E_5}{2RT} \right) \{ [\text{A}] [\text{Cl}_2] \}^{1/2}$

Or $E_3 + E_2 - E_5 \approx E_3 + E_2 = 22,6 \cdot 10^3$ j. mol⁻¹ > 0. Si T augmente, v aussi.

A haute température :

$$v'' = \mathcal{J}_a^{1/2} \left(\frac{k_2}{k_5 \cdot k_{-2}} \right)^{1/2} k_3 [\text{A}]^{1/2} [\text{Cl}_2] \text{ (4.4. ter).}$$

de la forme $v'' = K' \exp \left(\frac{2E_3 + E_2 - E_5 - E_{-2}}{2RT} \right) [\text{A}]^{1/2} [\text{Cl}_2]$.

Or $2E_3 + E_2 - E_5 - E_{-2} = -25,1$ k j. mol⁻¹ < 0. Si T augmente, v diminue.

c) D'où l'allure de la courbe $\lg v = f \left(\frac{1}{T} \right)$.

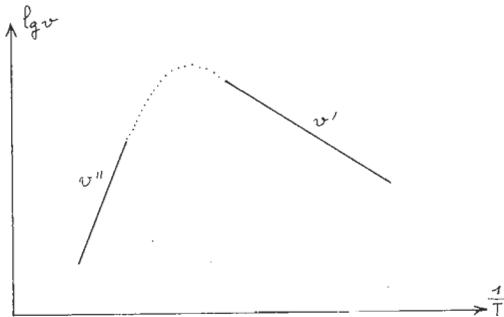


Fig. 5

$$\lg v' = \mathfrak{B}' - \frac{1,26}{T} \quad \lg v'' = \mathfrak{B}'' + \frac{1,51}{T}.$$

d) Pour généraliser, il faut :

- s'assurer que la « température d'inversion » est réaliste. Elle

est telle que $\frac{k_{-2}}{k_3 [\text{Cl}_2]} = 1$. Est-elle supérieure à 200 K ? Soit

T_i cette température. Elle est telle que :

$$\ln(A_{-2}) - \ln(A_3) - \ln([\text{Cl}_2]) - \frac{E_{-2} - E_3}{RT_i} = 0, \text{ d'où :}$$

$$T_i = \frac{E_{-2} - E_3}{2,3 R (\lg(A_{-2}) - \lg(A_3) - \lg([\text{Cl}_2]))}.$$

Si l'on veut que $T_i > 200$, il faut :

$$E_{-2} - E_3 > 3827 (\lg(A_{-2}) - \lg(A_3) - \lg[\text{Cl}_2]).$$

Les valeurs de $\lg(A_{-2}) - \lg(A_3)$ sont 4,5 - 5 - 5 - 4,9 - 5 - 4,5. La parenthèse est de l'ordre de 4. La condition devient $E_{-2} - E_3 > 16000$ j qui est vérifiée ;

- montrer que :

* $E_3 + E_2 - E_5 > 0$. C'est évident car E_5 est peu différent de zéro,

* $2E_3 + E_2 - E_5 - E_{-2} < 0$. Se ramène à $E_{-2} > 2E_3 + E_2$.

Dans le plus mauvais cas, $E_{-2} = 70,3$ kJ.mol⁻¹.

Il y a donc toujours, dans ce cas, un maximum.

V. APPLICATION DE LA CHIMIE DES RADIATIONS A LA DETERMINATION DE DONNEES THERMOCHIMIQUES

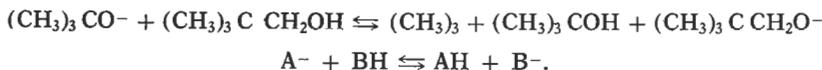
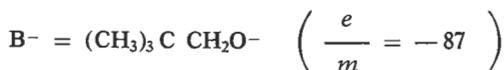
1. ECHELLE D'ACIDITES RELATIVES EN PHASE GAZEUSE.

a)



$$X^- = \text{CH}_3\text{O}^- \quad \left(\frac{m}{e} = -31 \right)$$





b)

$$K = \frac{[B^-][\text{AH}]}{[A^-][\text{BH}]} = \frac{[\text{AH}]}{[A^-][\text{H}^+]} \frac{[B^-][\text{H}^+]}{[\text{BH}]} = \frac{K_{\text{BH}}}{K_{\text{AH}}}$$

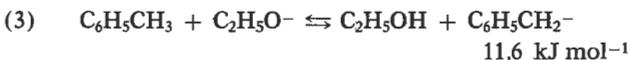
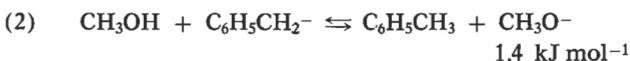
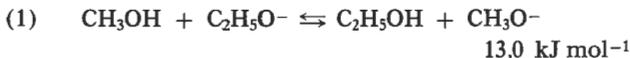
avec K_{BH} , constante de l'équilibre $\text{BH} \rightleftharpoons B^- + \text{H}^+$ et K_{AH} , constante de l'équilibre $\text{AH} \rightleftharpoons A^- + \text{H}^+$.

K est bien une mesure de l'acidité de BH par rapport à AH en phase gazeuse.

$$c) \Delta G^0 = -RT \ln K.$$

d) On suppose que l'enthalpie et l'entropie standard sont indépendantes de la température, ce qui se justifie car on opère dans une zone étroite de températures ($320 \text{ K} - 298 \text{ K} = 22 \text{ K}$).

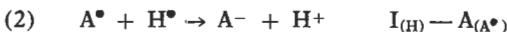
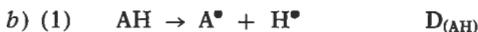
e)



(1) = (2) + (3), il y a consistance interne des données.

2. ECHELLE D'ACIDITÉS ABSOLUES.

$$a) \quad \Delta G^0 = \Delta G^0_{(\text{BH})} - \Delta G^0_{(\text{AH})}$$



$$(3) = (1) + (2) \quad \Delta H^0_{(\text{AH})} = D_{(\text{AH})} + I_{(\text{H})} - A_{(\text{A}^\bullet)}.$$

c) Une liaison faible A—H et (ou) une grande affinité électronique du radical augmentent la force acide de la molécule AH.

d)

	$D_{(AH)}$	$A_{(A^{\bullet})}$	$\Delta S^0_{(AH)}$	$\Delta H^0_{(AH)}$	$\Delta G^0_{(AH)}$
CH ₃ OH				1592,1	1564,6
C ₂ H ₅ OH				1579,1	1551,7
<i>n</i> -PrOH				1573,3	1545,9
<i>i</i> -PrOH				1571,7	1543,7
<i>t</i> -BuOH				1569,9	1542,5
<i>t</i> -BuCH ₂ OH				1559,5	1532,1
C ₆ H ₅ OH				1445	1417,6

$$\Delta H^0_{(AH)} = D_{(AH)} + I_{(H)} - A_{(A^{\bullet})}$$

$$\Delta G^0_{(AH)} = \Delta H^0_{(AH)} - T \cdot \Delta S^0_{(AH)}$$

$$e) \Delta G^0_{298} = \Delta G^0_{298}(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta G^0_{298(AH)}$$

$$\Delta G^0_{298(AH)} = \Delta G^0_{298}(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta G^0_{298}$$

$$\Delta G^0_{298(AH)} = 1564,6 - \Delta G^0_{298}$$

	$\Delta G^0_{298(AH)}$
pyrrole	1479,3
cyclopentadiène	1462,6
aniline	1507,8
éthanal	1506,9

3. ACCÈS A DES DONNÉES THERMOCHEMISTIQUES.

a)

$$\Delta H^0_{(AH)} = \Delta H^0_f(A^-) + \Delta H^0_f(H^+) - \Delta H^0_f(AH)$$

$$\Delta H^0_{(AH)} - T \Delta S^0_{(AH)} = \Delta G^0_{(AH)}$$

On en déduit $\Delta H^0_{298(AH)}$ pour les composés du tableau II :

$$\Delta H^0_{298(AH)} = \Delta G^0_{298(AH)} + T \Delta S^0_{298(AH)}$$

	$\Delta H^0_{298} (AH)$	$\Delta H^0_f 298 (A^-)$
pyrrole	1511,7	85,2
cyclopentadiène	1488,5	89,1
aniline	1538,2	90,3
éthanal	1535,3	-165,4

et les enthalpies standard de formation de A^- :

$$\Delta H^0_f 298 (A^-) = \Delta H^0_{298} (AH) - \Delta H^0_f 298 (H^+) + \Delta H^0_f 298 (AH)$$

$$b) \Delta H^0_{(AH)} = D_{(AH)} + I_{(H)} - A_{(A^\bullet)}$$

$$\text{pyrrole} \quad D_{(AH)} = 431,2$$

$$\text{éthanal} \quad D_{(AH)} = 398,8$$

$$\text{aniline} \quad A_{(A^\bullet)} = 107,0.$$

c) $D_{(AH)} (\text{pyrrole}) > D_{(AH)} (\text{cyclopentadiène})$, la liaison NH du pyrrole est plus forte que la liaison CH du cyclopentadiène. En général, les liaisons CH sont plus fortes que les liaisons NH, mais ici on forme un système de 5 électrons π délocalisés pour le radical cyclopentadiényle et un radical non délocalisé pour le radical pyrrolyle.

R. DIDIER (*Lycée Thiers, Marseille*),

M^{me} J. FOURNIER (*Université d'Angers*),

M^{me} D. OLIVIER (*Université P.-et-M.-Curie, Paris*),

R. PRUNET (*I.P.R., Paris*).

Agrégation

OPTION PHYSIQUE APPLIQUEE

SESSION DE 1982

Epreuve C

PROBLEME D'ELECTRICITE, D'ELECTRONIQUE, D'ELECTROTECHNIQUE ET D'AUTOMATIQUE

(Durée : 6 heures)

Matériel : deux réseaux de courbes.

Le sujet proposé aborde :

- dans une première partie, l'étude du principe d'une machine à aimant permanent ;
- dans une deuxième partie, l'utilisation de cette machine en moteur pas à pas ;
- dans une troisième partie, l'alimentation de l'un de ses enroulements par un hacheur à transistors.

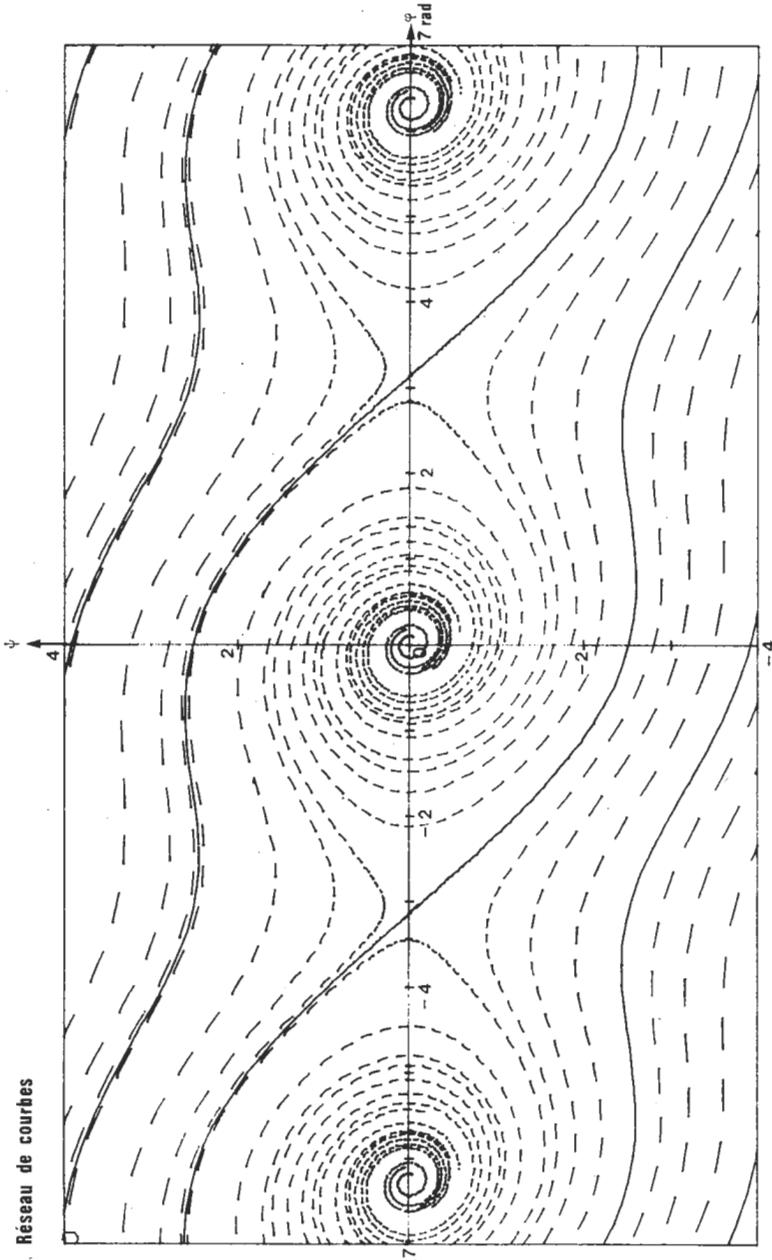
Les trois parties sont numériquement indépendantes.

Certains points font appel à des procédés de calcul ou à des techniques de commande qui peuvent paraître nouveaux à certains candidats ; aussi les questions correspondantes sont-elles précédées de rappels. Les candidats ne se laisseront pas impressionner par la longueur de l'énoncé, où les explications tiennent une grande place.

PREMIÈRE PARTIE

La machine à aimant permanent étudiée se compose :

- d'un stator cylindrique, où trois bobinages bipolaires, identiques et décalés de 120° , l'un par rapport à l'autre, sont logés dans des encoches ;
- d'un rotor constitué d'un aimant cylindrique (on négligera la présence de l'arbre mécanique), aimanté parallèlement à un diamètre, dans toute la masse de l'aimant.



Les caractéristiques de la machine sont les suivantes :

Stator :

- Diamètre intérieur : $D = 55 \text{ mm}$;
- Longueur : $l = 120 \text{ mm}$;
- Le bobinage A, dont l'axe de symétrie constituera l'origine des angles (fig. 1), est alimenté par le courant I_A . On admettra que le bobinage est assimilable à une couche de courant superficielle de la forme : $\frac{N}{2} I_A \sin \theta$, avec $N = 40$.

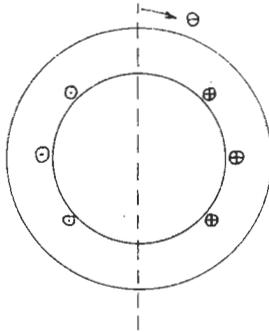


Fig. 1

On fera la même hypothèse pour les deux autres bobinages.

- Les tôles constituant le stator ont une très grande perméabilité.

Rotor :

- Diamètre extérieur : 53 mm ; l'entrefer sera donc : $e = 1 \text{ mm}$;
- Longueur : $l = 120 \text{ mm}$;
- L'aimant possède une polarisation magnétique $J = 0,4 \text{ tesla}$, selon un diamètre qui servira à définir la position angulaire φ du rotor par rapport au stator (fig. 2) ;

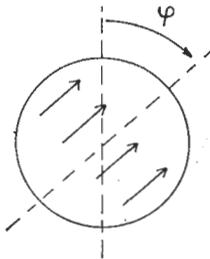


Fig. 2

— La caractéristique de l'aimant, liant l'induction B_a , le champ H_a et la polarisation J est : $B_a = \mu_0 H_a + J$, relation algébrique supposant les trois vecteurs colinéaires, ce que nous admettrons.

La perméabilité relative de l'aimant est celle du vide.

1.1. Le rotor a son axe confondu avec celui de la bobine A ($\varphi = 0$), et aucun bobinage n'est alimenté. En supposant que l'induction $B_e(\theta)$ dans l'entrefer est radiale, puisque $e \ll D$, calculer à l'aide du théorème d'Ampère et de la conservation du flux, dans un tube élémentaire :

1.1.1. L'induction dans l'aimant B_a .

1.1.2. L'induction dans l'entrefer $B_e(\theta)$.

1.2. Le rotor étant retiré, on alimente le bobinage A avec $I_A = 10$ A.

1.2.1. Montrer que l'induction B_S , créée dans le logement du rotor, est uniforme. La calculer. Montrer que son influence sera négligeable sur le point de fonctionnement de l'aimant, c'est-à-dire que $B_S \ll B_a$.

1.2.2. Calculer le nombre total de spires du bobinage.

1.2.3. Calculer l'inductance du bobinage (les hypothèses faites conduisent à négliger les inductances de fuites d'encoches et de têtes de bobines qui viendraient s'y ajouter).

1.3. Le rotor est à nouveau monté dans une position φ , et le bobinage A alimenté par $I_A = 10$ A.

1.3.1. Calculer le couple électromagnétique agissant sur le rotor en fonction de φ .

1.3.2. Calculer la force électromotrice induite dans le bobinage en fonction de $\frac{d\varphi}{dt}$ et de φ .

DEUXIÈME PARTIE

On considère un moteur de construction identique et de dimensions voisines de celui de la première partie.

On l'utilise en moteur pas à pas, chacun de ses trois enroulements A, B, C pouvant être alimenté par un courant de sens quelconque.

Lorsque l'enroulement A est alimenté par un courant de sens « positif » A^+ , le rotor prend une position d'équilibre (en l'absence de couple extérieur) telle que $\varphi = 0$.

Lorsque l'enroulement C est alimenté par un courant de sens « négatif » C^- , le rotor prend une nouvelle position d'équilibre telle que $\varphi = \varphi_0$, décrivant ainsi un pas.

L'alimentation, dans un ordre précis, des divers enroulements, fait donc décrire au rotor une succession de fractions de tours $\frac{\varphi_0}{2\pi}$ dans un sens ou l'autre.

Dans la mesure où le déplacement mécanique du rotor suit fidèlement les ordres de position constitués par la distribution des courants dans les enroulements, il est possible de réaliser ainsi un asservissement en boucle ouverte.

On supposera que les ordres de position sont donnés par une succession d'impulsions séparées par des intervalles de temps de durée variable, et qui, suivies d'un traitement logique approprié, se traduisent par une commutation du courant d'un enroulement à l'autre.

Dans cette partie, nous négligerons la constante de temps des enroulements, devant les constantes de temps mécaniques, admettant ainsi que les commutations des courants sont instantanées.

Caractéristiques du moteur et de sa charge :

- Moment d'inertie total : $I = 0,6 \cdot 10^{-3}$ kg. m² ;
- Coefficient de frottement visqueux : $\gamma = 5,8 \cdot 10^{-3}$ u.S.I. (le couple correspondant est alors égal à : $-\gamma \frac{d\varphi}{dt}$) ;
- Couple électromagnétique développé par le moteur, lorsqu'un enroulement est alimenté : il est sinusoïdal en fonction de l'écart angulaire, et son amplitude est : $K = 0,9$ N. m.

On négligera tous les autres couples.

2.1. Calculs préliminaires.

2.1.1. Calculer l'angle φ_0 correspondant à l'avance d'un pas, ainsi que le nombre de pas nécessaires pour faire un tour.

2.1.2. Donner la séquence d'alimentation pour faire un tour dans le sens $\varphi > 0$. Ce sera celle dont le début a été décrit précédemment : A⁺, C⁻, etc.

2.1.3. Même question que pour 2.1.2., mais pour $\varphi < 0$.

2.1.4. Montrer que, pour A⁺, l'équation du mouvement permettant de calculer $\varphi(t)$, peut se mettre sous la forme réduite :

$$\frac{d^2\varphi}{d\tau^2} + 2\xi \frac{d\varphi}{d\tau} + \sin\varphi = 0.$$

En désignant par ω_n la pulsation du système non amorti et en posant $\tau = \omega_n t$, on obtient ainsi une équation ne dépendant plus que du seul paramètre ξ . On ne cherchera pas la solution analytique de cette équation.

2.1.5. Calculer ω_n et ξ .

2.1.6. Calculer pour A⁺ la position φ_i des points d'équilibre (on ne se limitera pas au domaine $0 - 2\pi$). Démontrer que certains points d'équilibre sont stables et d'autres instables.

2.2. Etude des mouvements par la méthode du plan de phase.

Afin d'étudier le mouvement $\varphi(t)$, ou plus exactement $\varphi(\tau)$, nous utiliserons la méthode du plan de phase. Elle consiste à poser ;

$\psi(\tau) = \frac{d\varphi}{d\tau}$, qui est la vitesse réduite, et à remplacer l'équation différentielle du second ordre, par le système différentiel :

$$\psi = \frac{d\varphi}{d\tau}$$

$$\frac{d\psi}{d\tau} + 2\xi\psi + \sin\varphi = 0.$$

La solution $\psi(\varphi)$ de ce système, représentée dans le plan ψ, φ avec diverses conditions initiales, est donc un réseau de courbes, appelées trajectoires.

De telles trajectoires, pour la valeur de ξ , calculée précédemment, sont représentées sur la figure jointe.

L'intervalle de temps réduit séparant le début (ou la fin) de chaque taret est : $\Delta\tau = 0,2$ radian.

Sur ce réseau, on remarque quatre courbes en trait plein, qu'on appelle séparatrices. Elles sont telles que toute trajectoire comprise entre deux séparatrices successives converge vers un point unique appelé foyer.

L'étude du mouvement peut être effectuée de la façon suivante. Le moteur étant au repos à $\varphi = 0$, deux impulsions, séparées de $\Delta\tau_0$, sont générées pour faire tourner le moteur de deux pas, soit $2\varphi_0$, dans le sens positif.

La trajectoire dans le plan de phase est celle représentée en trait plein fig. 3.

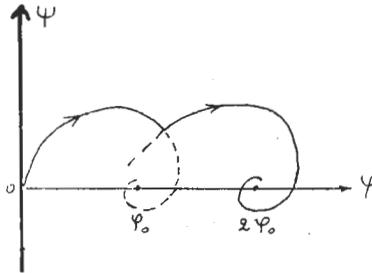


Fig. 3

Ce résultat est donc obtenu en décalant la totalité du réseau de φ_0 pour la première impulsion, puis à nouveau de φ_0 pour la seconde.

Le même résultat est obtenu en ne décalant pas le réseau de trajectoires, mais en faisant subir, à chaque impulsion, une translation de $-\varphi_0$, au point figuratif, à l'instant où arrive l'impulsion, ainsi qu'il est montré sur la fig. 4.

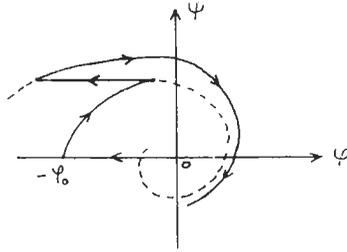


Fig. 4

A partir du réseau fourni, on pourra, si nécessaire, tracer d'autres trajectoires approximatives par interpolation; en tout état de cause, les résultats obtenus graphiquement par cette méthode seront entachés d'erreurs plus ou moins importantes.

Les diverses représentations demandées ne seront pas tracées sur les réseaux fournis, mais directement sur la copie. Cette représentation sera donc approximative, néanmoins les mesures demandées seront faites sur le réseau.

2.2.1. Le moteur étant au repos à $\varphi = 0$;

2.2.1.1. On envoie une impulsion; représenter approximativement $\varphi(t)$, et mesurer sur le réseau :

- le temps mis pour atteindre φ_0 , au premier passage;
- le dépassement $\Delta\varphi$ par rapport à φ_0 ;
- la vitesse maximale, et l'instant correspondant.

2.2.1.2. On envoie deux impulsions successives pour faire avancer le moteur de $+2\varphi_0$, avant que le rotor ne soit en mouvement.

De combien de pas avance le moteur? Justifiez votre réponse.

2.2.1.3. On envoie quatre impulsions successives, avant que le moteur ne soit en mouvement, pour faire avancer de $+4\varphi_0$. Que se passe-t-il? Justifiez votre réponse.

2.2.2. Le moteur étant au repos à $\varphi = 0$, on désire le faire avancer d'un nombre important de pas dans le sens positif, pour cela on envoie une première impulsion, puis à un instant t_0 plus tard une seconde, de sorte que le point figuratif revienne exactement sur la même trajectoire, puis à un instant t_1 une troisième faisant revenir le point figuratif à nouveau sur la même trajectoire, etc.

2.2.2.1. Mesurer sur le réseau t_0 et $t_1 - t_0$.

En déduire la fréquence d'arrivée des impulsions, et la vitesse de rotation moyenne du moteur, en pas par seconde, et en tours par minute.

2.2.2.2. Mesurer la variation de vitesse instantanée autour de la vitesse moyenne.

2.2.3. On désire faire maintenant tourner le moteur à une vitesse plus importante, correspondant à une vitesse réduite de l'ordre de 2 radians.

La méthode utilisée consiste à faire décrire au moteur plusieurs pas en lui faisant gagner progressivement de la vitesse, puis à stabiliser le point figuratif sur une trajectoire, comme cela a été expliqué à la question précédente.

On vérifiera, pour répondre à ces conditions, que la trajectoire sur laquelle le point figuratif se stabilisera (plusieurs choix sont possibles) est au-dessous de la séparatrice se trouvant elle-même au-dessus du point $\psi = \varphi = 0$.

2.2.3.1. Représenter approximativement le trajet du point figuratif du fonctionnement, et en déduire le nombre approximatif d'impulsions nécessaires avant la stabilisation sur une trajectoire.

La question précédente admettant une infinité de solutions, on ne cherchera pas l'intervalle séparant les impulsions.

Déterminer la fréquence des impulsions, et la vitesse de rotation, lorsque le point est stabilisé sur une trajectoire.

2.2.3.2. Après N impulsions au total, on cesse brusquement d'envoyer des impulsions. Combien de pas aura franchi le moteur ? Justifiez votre réponse.

2.2.3.3. Quel serait le nombre de pas franchis après N impulsions si la courbe sur laquelle le point figuratif se stabilise se trouvait au-dessus de la séparatrice évoquée en 2.2.3.

2.3. Réduction du temps de réponse.

L'amortissement réduit ξ étant relativement faible, le rotor oscille pendant un temps assez long autour de sa position d'équilibre, comme le montre le réseau de trajectoires, ce qui augmente d'autant le temps de réponse du système.

Afin de minimiser celui-ci, on peut adopter une commande dite « bang-bang » dont le principe pour franchir un pas, le rotor étant au repos, est le suivant :

- Le rotor est au repos à $\varphi = 0$ et maintenu dans cette position en alimentant A^+ ;
- A l'instant $t = 0$, on alimente C^- . $\varphi(t)$ évolue selon la courbe 1 (fig. 5) ;

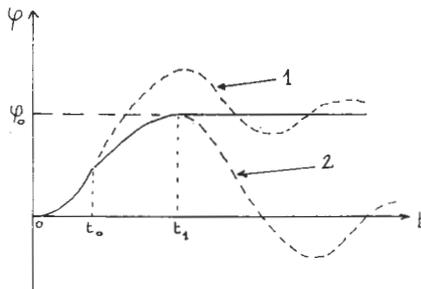


Fig. 5

— A l'instant t_0 , on alimente à nouveau A^+ , freinant ainsi le rotor de sorte que $\varphi(t)$ évolue selon la courbe 2, tangente à $\varphi = \varphi_0$ en $t = t_1$;

— A l'instant t_1 et au-delà, $\frac{d\varphi}{dt} = 0$ et $\varphi = \varphi_0$, on alimente à nouveau C^- , ce qui stabilise le rotor dans cette position sans osciller.

2.3.1. Représenter l'évolution du point figuratif dans le plan ψ, φ .

2.3.2. Mesurer sur le réseau t_0 et $t_1 - t_0$.

Comparer t_1 à $\frac{2\pi}{\omega_n}$. Conclure.

TROISIÈME PARTIE

On s'intéresse maintenant à l'alimentation de l'une des phases du moteur et au dimensionnement de l'un des composants utilisés.

Dans cette partie, on supposera que la mutuelle inductance entre phases et la force électromotrice induite par le mouvement sont négligeables; de sorte que l'enroulement peut être assimilé à une résistance $R = 2 \Omega$ en série avec une inductance $L = 6 \text{ mH}$.

3.1. Principe du fonctionnement.

L'alimentation d'une phase se fait par l'intermédiaire du circuit de la fig. 6. On supposera, pour cette question, que les composants sont parfaits (mise en conduction instantanée des transistors, chute de tension négligeable pendant la conduction, etc.).

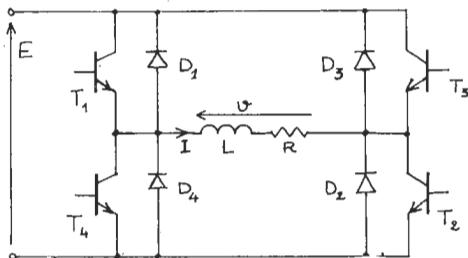


Fig. 6

Le circuit possède une symétrie évidente, et on ne s'intéressera qu'au cas où l'on désire alimenter l'enroulement par un courant de sens positif.

Dans ce cas, la commande utilisée est la suivante : on sature (conduction) T_1 et T_2 , jusqu'à ce que $I = I_0 + \frac{\Delta I}{2}$. A cet instant, on bloque (arrêt de conduction) T_2 jusqu'à ce que $I = I_0 - \frac{\Delta I}{2}$, puis on

sature à nouveau T_2 , etc., de sorte que I reste compris dans une « fourchette » ΔI autour de la valeur I_0 . Dans cette phase on dit qu'il y a « auto-oscillation » de T_2 , encore appelé transistor de hachage, T_1 étant appelé transistor d'aiguillage.

Lorsqu'on décide de cesser d'alimenter l'enroulement, il suffit de bloquer T_1 et T_2 .

Pour les applications numériques, on prendra $E = 100 \text{ V}$, $I_0 = 10 \text{ A}$ et $\Delta I = 1 \text{ A}$.

3.1.1. En supposant qu'entre le début et la fin de l'alimentation il n'y a que deux ou trois périodes d'auto-oscillation de T_2 , donner l'allure de $I(t)$, $v(t)$ et des courants dans les transistors et diodes concernés.

3.1.2. Donner l'expression analytique de $I(t)$, pendant le temps t_1 . Justifier l'utilisation d'une tension $E \gg RI_0$, et dans cette hypothèse, calculer t_1 .

3.1.3. Calculer la fréquence f_0 d'auto-oscillation de T_2 et son rapport cyclique α , rapport de la durée de conduction de T_2 à la période d'auto-oscillation.

3.1.4. En supposant que l'ordre de blocage de T_1 et T_2 soit donné à l'instant où $I = I_0 + \frac{\Delta I}{2}$, calculer le temps t_2 au bout duquel $I = 0$.

3.2. Dimensionnement du transistor T_2 .

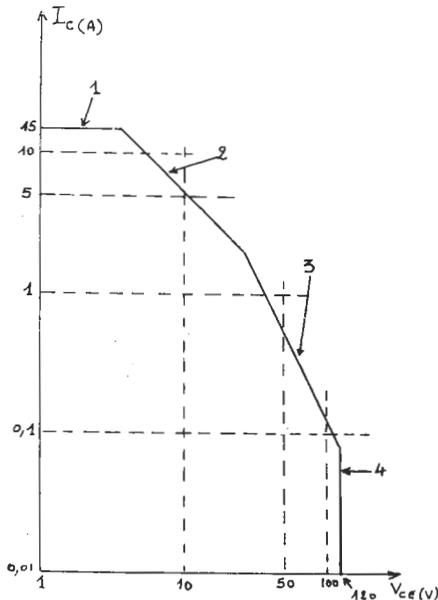


Fig. 7

On désire maintenant utiliser T_2 de façon optimale, lors de son fonctionnement en auto-oscillation. Pour simplifier l'étude, nous supposons que $I = I_0$ et donc que ΔI est négligeable.

A cette fin, le transistor utilisé doit voir, à chaque instant, son point de fonctionnement dans le plan courant collecteur-tension collecteur-émetteur [$I_C = f(V_{CE})$] confiné dans un domaine appelé « aire de sécurité », défini par le constructeur, et représenté sur la fig. 7 en coordonnées logarithmiques :

- la limite 1 correspond au courant collecteur maximum admissible ;
- la limite 2 correspond à la puissance maximale dissipable ;
- la limite 3 correspond au phénomène dit de seconde avalanche ;
- la limite 4 correspond à la tension maximale V_{CE} que peut supporter T_2 .

3.2.1. Dans une première étape, on suppose que T_2 est utilisé selon le schéma de la fig. 6. La commande du courant de base étant supposée parfaite, le courant collecteur I_C est défini par rapport à son courant de base par la forme d'onde de la fig. 8.

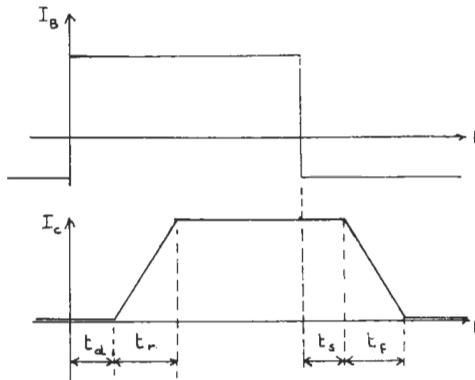


Fig. 8

Le retard de I_C pouvant se définir par :

- t_d : temps de retard ($I_C = 0$) ($t_d = 0,2 \mu s$) ;
- t_r : temps de montée, croissance linéaire de I_C ($t_r = 0,2 \mu s$) ;
- t_s : temps de stockage ($I_C = I_0$) ($t_s = 0,5 \mu s$) ;
- t_f : temps de descente, décroissance linéaire de I_C ($t_f = 0,5 \mu s$).

Pendant ces intervalles de temps, la tension V_{CE} est fixée par le circuit environnant T_2 , et pour lequel on supposera les diodes parfaites. De plus, on supposera que lorsque I_C est établi, $V_{CE} = 0$ et lorsque T_2 ne conduit pas, $I_C = 0$.

3.2.1.1. Représenter pendant une période d'auto-oscillation $I_C(t)$, $V_{CE}(t)$ et $I_{D_3}(t)$.

3.2.1.2. Calculer l'énergie W_C dissipée pendant les deux commutations ayant lieu à chaque période, ainsi que la puissance dissipée dans le transistor à la fréquence f_0 (question 3.1.3.).

3.2.1.3. Représenter $I_C(V_{CE})$ pendant une période. Que peut-on en conclure ?

3.2.2. Afin de respecter les limites fixées par l'aire de sécurité, il est adjoint à T_2 un circuit appelé circuit d'aide à la commutation représenté fig. 9, dont on supposera tous les éléments parfaits (λ est une inductance dépourvue de résistance, D_λ et D_C ont une chute de tension nulle lorsqu'elles conduisent, etc.).

La valeur des divers éléments est la suivante :

$$\lambda = 10 \mu\text{H}, \quad C = 100 \text{ nF}, \quad r_\lambda = 1 \Omega \quad \text{et} \quad r_C = 47 \Omega.$$

Le but de ce circuit est d'éviter qu'il y ait simultanément une tension V_{CE} et un courant I_C importants pour T_2 .

Le principe de son fonctionnement est le suivant :

- lors de la saturation de T_2 , l'inductance λ limite la vitesse de croissance de I_C , V_{CE} décroissant linéairement en un temps $t_V = 100 \text{ ns}$;
- lors du blocage de T_2 , le condensateur C limite la vitesse de croissance de V_{CE} , pendant que I_C décroît linéairement en un temps $t_f = 0,5 \mu\text{s}$.

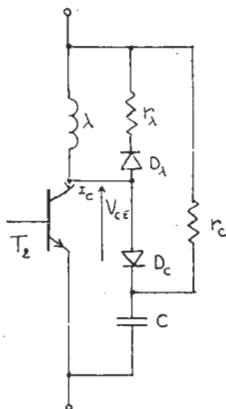


Fig. 9

Dans un fonctionnement périodique, ce que nous supposons, à la saturation de T_2 , C se décharge à travers r_C , λ et T_2 , occasionnant une surintensité δ_I , et au blocage de T_2 , l'énergie emmagasinée dans λ se dissipe à travers D_λ et r_λ , occasionnant une surtension δ_V .

On supposera que t_v et t_f ne sont définis que par la commande de T_2 et indépendants des éléments du circuit d'aide à la commutation.

3.2.2.1. Quel est le rôle de D_C ?

3.2.2.2. Quel est le rôle de D_λ ?

3.2.2.3. En négligeant δ_I et δ_V , étudier l'évolution de I_C et V_{CE} , en la décomposant en quatre étapes (pour les deux commutations par période).

Une étape de durée t_v , de décroissance de V_{CE} . Une autre de durée t_0 , de croissance de I_C jusqu'à I_0 . Une autre de durée t_f de décroissance de I_C et enfin une dernière de durée t_1 de croissance de V_{CE} jusqu'à E .

3.2.2.4. En supposant t_v négligeable, étudier la « décharge » de λ et C . Calculer δ_I et δ_V . Justifier que t_v a un effet négligeable.

3.2.2.5. En superposant les effets étudiés en 3.2.2.3. et 3.2.2.4., en déduire, dans le plan $I_C(V_{CE})$, le cycle parcouru pour une période par le point de fonctionnement de T_2 .

Afin de simplifier cette représentation, on admettra que les axes de la fig. 7 représentent $I_C = 0$ et $V_{CE} = 0$.

Que peut-on en conclure quant à l'inscription dans l'aire de sécurité ?

Que peut-on dire des pertes par commutation dans le transistor ? (Ne pas les calculer.)

3.2.2.6. En supposant un fonctionnement périodique à la fréquence f_0 , calculer les pertes dans r_C et r_λ .

SOLUTION

Ce texte comporte trois parties :

- Dans la première, on étudie la physique d'un moteur pas à pas.
- La seconde, qui m'a passionné, montre comment, par des séquences particulières que l'on peut parfaitement élaborer avec des microprocesseurs, on peut augmenter la vitesse d'un moteur pas à pas et le freiner rapidement. On verra qu'au-delà de l'étude mathématique du problème, on peut retrouver les considérations de physique pure qui préoccupent l'électrotechnicien et qui portent sur le moment du couple moteur, sur l'angle de décalage interne, etc. Ce point fait actuellement l'objet de recherches et il faut savoir gré aux auteurs du problème de faire bénéficier ainsi les professeurs des lycées de cet effort de l'Université.
- La matière de la troisième partie est déjà au point depuis quelques années, on commence d'ailleurs à dispenser son enseignement dans les classes d'Ingénieurs et même de Techniciens supérieurs.

Il serait bon que tout professeur de physique (ou au moins de physique appliquée) puisse tirer profit des diagrammes des figures 14 et 16 pour illustrer, en classe de première, l'effort des techniciens en vue de limiter la puissance dissipée dans un transistor utilisé en commutation : il s'agit surtout des implications de l'expression $P = UI$!

PREMIÈRE PARTIE

1.1.1. Soit $B_e(\vartheta)$ la valeur du champ magnétique radial, dans l'entrefer, au point d'abscisse angulaire ϑ (fig. 1), et $B_a(y)$ le champ magnétique dans le rotor, à l'intérieur d'un tube de flux élémentaire, repéré par la variable y .

La conservation du flux entraîne $B_a(y) \cdot dy = B_e(\vartheta) \cdot R \cdot d\vartheta$, avec $dy = R \cos \vartheta d\vartheta$, R étant le rayon moyen de l'entrefer ($R = 27$ mm).

On a donc $B_e(\vartheta) = B_a(y) \cdot \cos \vartheta$.

Par ailleurs, la circulation de H sur le contour représenté sur la fig. 1 (théorème d'Ampère) entraîne :

$$2 R_e \cos \vartheta H_a(y) + 2 e H_e(y) = 0.$$

En effet, puisque la perméabilité des tôles est très grande, on peut considérer que l'excitation magnétique H est nulle dans le fer du stator.

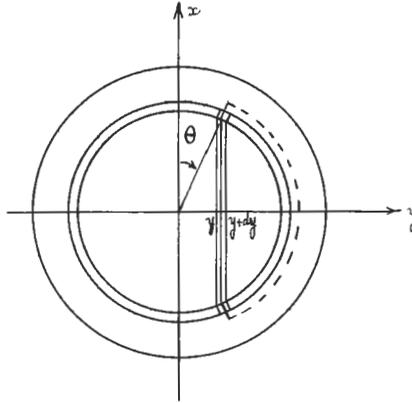


Fig. 1

Des deux relations précédentes, on tire :

$$B_a(y) = -\mu_0 \frac{R_e}{e} H_a(y),$$

soit, puisque la coordonnée y n'intervient pas : $B_a = -\mu_0 \frac{R_e}{e} H_a$.

Cette relation est à rapprocher de la droite de recul qui caractérise un aimant droit. Jointe à la relation $B_a = \mu_0 H_a + J$ relative à l'aimant rotorique (fig. 2), elle permet de calculer B_a , soit $B_a = 0,385 \text{ T}$.

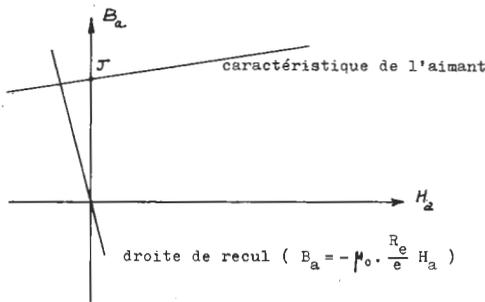


Fig. 2

$$1.1.2. B_e = B_a \cdot \cos \vartheta.$$

1.2.1. Désignons par \mathbf{u}_z le vecteur unitaire de l'axe des z , confondu avec l'axe du moteur.

Nous admettons que la densité superficielle de courant est donnée par l'expression $\mathbf{j}_s = j_0 \sin \vartheta \mathbf{u}_z$, avec $j_0 = \frac{NI_A}{2R_i}$, R_i étant le rayon intérieur du stator.

Nous allons montrer que la solution $\mathbf{B}_S = \text{cste}$ satisfait à toutes les conditions imposées par les lois de l'électromagnétisme, puisque cette condition est unique.

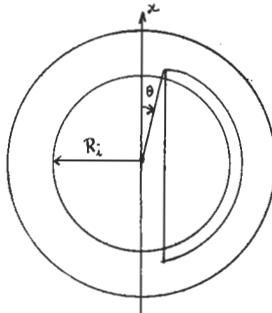


Fig. 3

La circulation de \mathbf{H} sur un contour tel que celui qui est représenté sur la fig. 3 s'écrit, dans le cas où \mathbf{H} est uniforme dans la cavité du stator, et nul dans les tôles :

$$2 H_x R_i \cos \vartheta = \int_0^{\pi-\vartheta} j_0 \sin \vartheta \times R_i d\vartheta = NI_A \cos \vartheta.$$

$$\text{Soit : } H_x = \frac{NI_A}{2 R_i} = j_0.$$

Supposons $H_y = 0$.

Les lois de la magnétostatique nous imposent : $\text{div } \mathbf{B} = 0$ dans le vide. Cette équation est vérifiée.

$\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{J}$, ce qui entraîne $\text{rot } \mathbf{H} = 0$ dans le vide, équation satisfaite par la solution $\mathbf{H} = \text{cste}$, et $\mathbf{H}_{r1} - \mathbf{H}_{r2} = \mathbf{j}_s \wedge \mathbf{n}_{21}$ à la surface de séparation de deux milieux.

Ici, cela impose $H_\vartheta = j_0 \sin \vartheta$, or, justement, si $\mathbf{H} = j_0 \mathbf{u}_x$, on a bien, aux points d'abscisse angulaire ϑ , et donc, en particulier à la surface de séparation air-tôle : $H_\vartheta = j_0 \sin \vartheta$.

Quant à la conservation de la composante normale de \mathbf{B} , elle nous donne simplement la valeur de \mathbf{B} dans le fer, à la limite de la surface de séparation.

$$\mathbf{B} \text{ est radial, sa valeur est : } B_r = j_0 \cos \vartheta = \mu_0 \frac{NI_A}{2R_i} \cos \vartheta.$$

Rien ne s'oppose à ce qu'il en soit ainsi.

Si nous posons maintenant $\mathbf{H} = j_0 \mathbf{u}_x + \mathbf{H}(x, y)$, le champ de vecteurs $\mathbf{H}(x, y)$ est tel que sa circulation sur n'importe quel contour fermé est nulle. C'est l'excitation magnétique qui serait due à une intensité nulle dans le bobinage statorique. Si nous supposons que les tôles constituant le stator ont un comportement magnétique linéaire, on a donc $\mathbf{H}(x, y) \equiv 0$.

Le champ magnétique \mathbf{B}_s dans le logement du rotor est donc uniforme et parallèle à l'axe du bobinage. Il a pour norme :

$$B_s = \frac{\mu_0 NI_a}{2R_i} = 0,9 \cdot 10^{-2} \text{ T. Ce champ est 42 fois plus faible}$$

que B_a , on peut donc, pour ce type de moteur à aimant permanent (aimant céramique, à ferrite), négliger la réaction d'induit.

1.2.2. Si l'enroulement est constitué de spires mises en série (cas le plus probable), chaque conducteur est parcouru par l'intensité I_A , et le nombre de conducteurs compris dans

$$\text{l'angle } \vartheta, \vartheta + d\vartheta \text{ vaut } dn = \frac{N}{2} \sin \vartheta \cdot d\vartheta.$$

Le nombre total de spires N_s , vaut :

$$\int_0^\pi dn = N = 40.$$

1.2.3. Pour calculer l'inductance du bobinage, on peut chercher le flux $d\Phi$ embrassé par dn spires situées entre ϑ et $\vartheta + d\vartheta$:

$$d\Phi = \frac{N}{2} \sin \vartheta d\vartheta \times 2RL \sin \vartheta \times B_s.$$

En intégrant de 0 à π , on trouve $\Phi = \frac{\mu_0 \pi N^2 L}{4} I_A$, soit

$$\Omega = \frac{\mu_0 \pi N^2 L}{4}.$$

On peut également, et c'est plus simple, écrire que l'énergie emmagasinée dans le logement du rotor lorsque l'intensité parcourant le bobinage vaut I_A , est égale à $\frac{1}{2} \Omega I_A^2$. (L'énergie

emmagasinée dans le fer est en effet négligeable). Or dans l'air, la densité d'énergie électromagnétique, $\frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}$, vaut $\frac{\mu_0 N^2 I_a^2}{4 R^2}$ tandis que le volume concerné vaut $\mathcal{V} = \pi R^2 L$.

Là encore, on trouve, bien sûr, $\mathcal{L} = \frac{\mu_0 \pi N^2 L}{4} = 0,2 \text{ mH}$.

Ce dernier calcul montre qu'en ne tenant pas compte de la manière dont les conducteurs actifs (formant la nappe de courant de densité superficielle $j_s = \frac{N \sin \vartheta I_A}{2 R_i}$) sont reliés entre eux et placés dans des encoches, on minimise l'inductance \mathcal{L} . En effet, aussi bien dans l'air entourant les têtes de bobines, sur les flancs du moteur, que dans l'air des encoches, règnent des champs \mathbf{B} et \mathbf{H} ; nous n'avons pas compté l'énergie correspondante et donc nous avons minoré \mathcal{L} .

1.3.1. Lorsque l'axe du rotor est repéré par l'angle φ , le champ magnétique dans l'entrefer est de la forme :

$$\mathbf{B}_e = B_a \cos(\vartheta - \varphi).$$

Entre ϑ et $\vartheta + d\vartheta$, il y a $\frac{N}{2} \sin \vartheta d\vartheta$ conducteurs parcourus par I_A . Le moment des forces électromagnétiques correspondant vaut :

$$d\Gamma = \frac{N}{2} \sin \vartheta d\vartheta \times B_a \cos(\vartheta - \varphi) \times I_a \times L \times R.$$

On en déduit par intégration :

$$\Gamma = \int_0^{2\pi} d\Gamma = \frac{\pi N B_a L R I_A}{2} \sin \varphi,$$

soit, avec $I_A = 10 \text{ A}$, $\Gamma = 0,8 \sin \varphi$.

1.3.2. La conservation de l'énergie, lors de sa conversion de sa forme électrique à sa forme mécanique, s'écrit :

$$\Gamma d\varphi = e I_a dt.$$

On en déduit :

$$e = \frac{\Gamma}{I_a} \cdot \frac{d\varphi}{dt} = \frac{\pi N B_a L R}{2} \sin \varphi \cdot \frac{d\varphi}{dt}.$$

On retrouve bien entendu ce résultat en considérant qu'une spire repérée par l'angle θ , embrasse un flux :

$$\Phi_e = 2 R L \sin \theta \times B_a \times \cos \varphi.$$

En considérant qu'il y a $dn = \frac{N}{2} \sin \theta d\theta$ spires comprises entre θ et $\theta + d\theta$, on trouve que le flux total embrassé par le bobinage lorsque le rotor est repéré par l'angle φ vaut :

$$\Phi_t = \frac{\pi N B_a L R}{2} \cos \varphi.$$

La force électromotrice algébrique, prise avec les conventions habituelles, s'écrit $e = -\frac{d\Phi_t}{dt}$ et l'on retombe sur le résultat établi précédemment.

DEUXIÈME PARTIE

2.1. Calculs préliminaires.

2.1.1. La réponse est évidente, $\varphi_0 = \frac{\pi}{3}$ rad ou 60° , il y a donc six pas par tour.

$$2.1.2. \overset{+}{A} \bar{C} \overset{+}{B} \bar{A} \overset{+}{C} \bar{B}.$$

$$2.1.3. \overset{+}{A} \bar{B} \overset{+}{C} \bar{A} \overset{+}{B} \bar{C}.$$

2.1.4. L'équation qui régit les variations de l'angle φ s'écrit :

$$J \frac{d^2\varphi}{dt^2} = -K \sin \varphi - \gamma \frac{d\varphi}{dt}.$$

$$\text{En posant : } \omega_n = \sqrt{\frac{K}{J}} \quad \text{et} \quad \xi = \frac{\gamma}{2\sqrt{J \cdot K}},$$

on obtient l'équation proposée dans le texte.

2.1.5. Avec les valeurs numériques, $\omega_n = 38,7$ rad/s et $\xi = 0,125$.

2.1.6. Les solutions $\varphi = k\pi$, avec k entier, satisfont à l'équation différentielle proposée. Mais pour $\varphi = (2k+1)\pi + \varepsilon$, ε étant très faible, on constate que l'équation devient :

$$\frac{d^2\varphi}{d\tau^2} + 2\xi \frac{d\varphi}{d\tau} = \frac{d^2\varepsilon}{d\tau^2} + 2\xi \frac{d\varepsilon}{d\tau} = \sin \varepsilon \simeq \varepsilon.$$

Une telle équation admet pour solution une fonction exponentielle croissante : le couple $K \sin \varphi$ n'est plus un couple de rappel, mais, au contraire, un couple d'entraînement. Les positions $\varphi = (2k + 1)\pi$ sont donc instables alors que les solutions $\varphi = 2k\pi$ sont stables.

2.2. Etude des mouvements par la méthode du plan de phase.

2.2.1.1. Aussitôt après l'impulsion, le bobinage alimenté est le bobinage C⁻; le champ magnétique dans l'entrefer est, dès cet instant, de la forme $B_e = B_a \cos(\theta - \varphi_0)$, avec

$\varphi_0 = \frac{\pi}{3}$ rad, si bien que l'équation différentielle à résoudre

$$\text{est, en fait : } \frac{d^2\varphi}{d\tau^2} + 2\xi \frac{d\varphi}{d\tau} + \sin(\varphi - \varphi_0) = 0.$$

Sa résolution s'effectue en changeant φ en $(\varphi - \varphi_0)$ sur les trajectoires du plan de phase fournies dans le texte.

On trouve que le temps t_1 mis pour atteindre φ_0 , au premier passage vaut $9 \Delta\tau$, soit $t_1 = 46,5$ ms, car $\Delta\tau$ correspond à

$$\frac{0,2}{\omega_n} = 5,16 \text{ m. s.}$$

Le dépassement $\Delta\varphi$ par rapport à 60° est de 40° (le calcul exact donne 38°).

La vitesse maximale, atteinte au bout de $8 \Delta\tau$, soit 41 m. s,

est telle que $\left(\frac{d\varphi}{d\tau}\right)_{max} = 0,78$. Cela correspond à une vitesse

angulaire $\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_{max}$ égale à $\omega_n \times 0,78 = 30$ rad/s, ou encore 286 tr/mn.

La fig. 4 résume ces résultats.

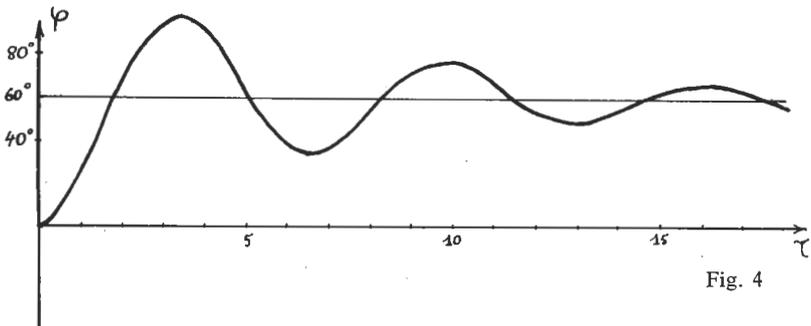


Fig. 4

2.2.1.2. Le moteur avance de deux pas (fig. 5). La trajectoire du plan de phase qui décrit son fonctionnement a son point de départ en $\psi = 0$, $\varphi = -2,09$ rad, elle converge vers l'origine.

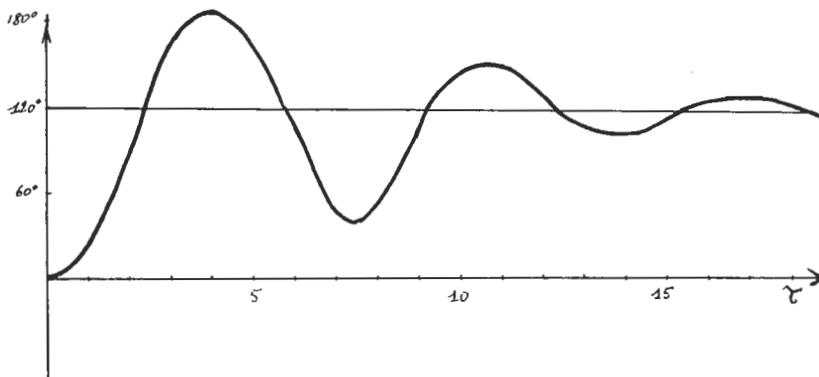


Fig. 5

Le moteur avance donc de deux pas, mais avant de se stabiliser, lors de la première oscillation du rotor, il dépasse non seulement sa position d'équilibre, mais encore la position qui correspond à l'équilibre stable du troisième pas (dépassement de 68°).

2.2.1.3. En envoyant quatre impulsions successives avant que le moteur ne soit en mouvement, on alimente de manière stable le bobinage \dot{C} . Il se produit alors exactement le même régime transitoire que précédemment, mais dans l'autre sens. Le bobinage \dot{C} est en effet symétrique de \dot{B} par rapport à l'axe du bobinage A.

2.2.2.1.

$$t_0 = 2,3/\omega_n = 59,4 \text{ m. s}; \quad t_1 = 1,4/\omega_n = 36,2 \text{ m. s.}$$

Les impulsions doivent avoir une fréquence de 27,6 Hz ce qui, bien évidemment, correspond à une vitesse de rotation moyenne de 27,6 pas par seconde ou de 276 tours par minute.

$$2.2.2.2. \frac{d\varphi}{d\tau} \text{ varie de } 0,63 \text{ à } 0,82 \text{ autour de la valeur}$$

moyenne 0,71. Exprimées en radians par seconde, ces quantités deviennent respectivement $25,6 \text{ rad. s}^{-1}$, $33,4 \text{ rad. s}^{-1}$ et $28,9 \text{ rad. s}^{-1}$.

Remarque : On peut se demander ce qu'il advient si la durée t_0 , qui sépare la deuxième impulsion de la première, est légèrement différente de 59,4 m. s., étant entendu que les impulsions suivantes se succèdent à la « bonne » fréquence soit 27,6 Hz. Le calcul montre que si l'on ne parvient pas toujours, après un régime transitoire, à obtenir un cycle simple (mêmes trajectoires, dans le plan de phase, pour chaque pas), du moins parvient-on toujours à retrouver une périodicité, sur 3 ou 4 pas, autour d'une trajectoire moyenne très proche de la trajectoire idéale (fig. 6).

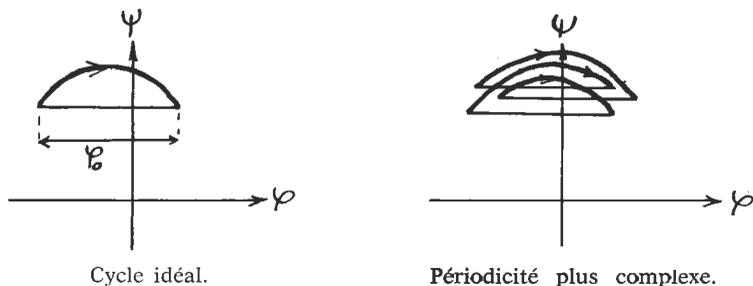


Fig. 6

Les résultats sont à peu près les mêmes si la fréquence des impulsions diffère légèrement de la fréquence optimale.

2.2.3.1. Le cycle limite sur lequel on doit se stabiliser a pour coordonnées extrêmes :

$$\varphi_A = -1,10 \text{ rad}, \quad \psi_A = 1,98; \quad \varphi_B = -0,05 \text{ rad}, \quad \psi_B = 1,98.$$

Il est décrit pendant une durée réduite : $\Delta\tau = 0,52$, soit : $\delta t = 13,4$ m. s. La fréquence des impulsions correspondantes est donc 74,6 Hz, ce qui correspond à une vitesse de 746 tr/mn.

La fig. 7 illustre une manière de parvenir à ce cycle.

On envoie tout d'abord deux impulsions à la date $\tau = 0$; à la date $\tau_0 = 2,0$, le point figuratif étant en Q, on envoie une nouvelle impulsion, ce qui amène en R le point représentatif de l'état du moteur. A ce moment, la vitesse réduite n'est encore égale qu'à 1,38.

A la date $\tau_1 = 2,6$ (point S), elle est égale à 1,66 et on envoie une nouvelle impulsion (point T). A la date $\tau_2 = 3,35$, la cinquième impulsion fait passer le point figuratif de U en V, alors que la vitesse réduite vaut 1,90.

La date $\tau_3 = 4,0$ marque le début du régime permanent. La sixième impulsion fait en effet passer le point figuratif de B

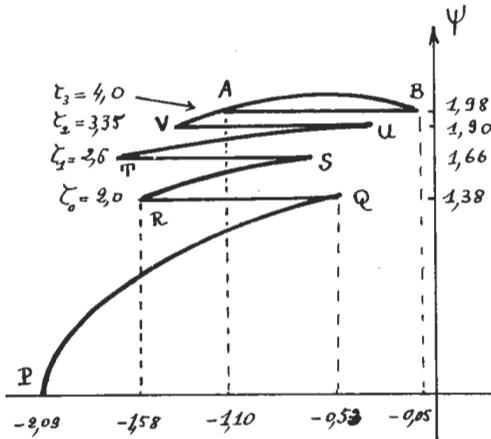


Fig. 7

en A sur le cycle limite. Le rotor, alors, a parcouru 296 degrés, c'est-à-dire qu'il a franchi environ 5 pas.

Il est intéressant de noter les variations de l'angle α qui mesure le retard de l'axe du rotor sur l'axe du champ tournant (axe de la phase qui, à chaque instant est alimenté).

Pendant la phase de mise en vitesse, la fig. 7 montre que ce retard, important, est de l'ordre de $\pi/3$. C'est qu'en effet le moment du couple moteur est de la forme $K \sin \alpha$ et il est d'autant plus grand que l'angle α est proche de $\pi/2$ rad.

En régime permanent, la vitesse moyenne de rotation du moteur est égale à 77,4 rad/s. (Elle varie entre 76,6 et 77,8 rad/s). Le seul couple résistant envisagé est le couple de frottement vis-

queux $\gamma \frac{d\varphi}{dt}$ qui vaut 0,45 N.m. Le couple moteur moyen lui

est égal, ce qui correspond à une valeur moyenne de $\sin \alpha$ égale à 0,5. On voit que cela est tout à fait compatible avec la fig. 7 qui montre que le retard évolue entre 63 degrés ($-1,1$ rad) et 3 degrés. Le retard moyen est proche de 30 degrés, ce qui correspond bien à un moment du couple moteur égal à 0,45 N.m.

2.2.3.2. Au moment où survient la sixième impulsion, le point figuratif est en B et il a pratiquement franchi 5 pas. Lors de la $N^{\text{ième}}$ impulsion, le rotor a parcouru $(N-1)$ pas, cependant que l'axe du champ inducteur se trouve encore un pas plus loin. Si l'on cesse alors d'envoyer des impulsions, le moteur dépasse la position d'équilibre d'environ deux pas, mais après quelques oscillations amorties (fig. 8), il y revient, comme le

montre le réseau de courbes du plan de phase, ou la résolution numérique de l'équation :

$$\frac{d^2\varphi}{d\tau^2} + 2\xi \frac{d\varphi}{d\tau} + \sin(\varphi - \varphi_0) = 0$$

avec : $\left(\frac{d\varphi}{d\tau}\right) = 1,98$; $\varphi(0) = -0,05$ et $\varphi_0 = \frac{\pi}{3}$.

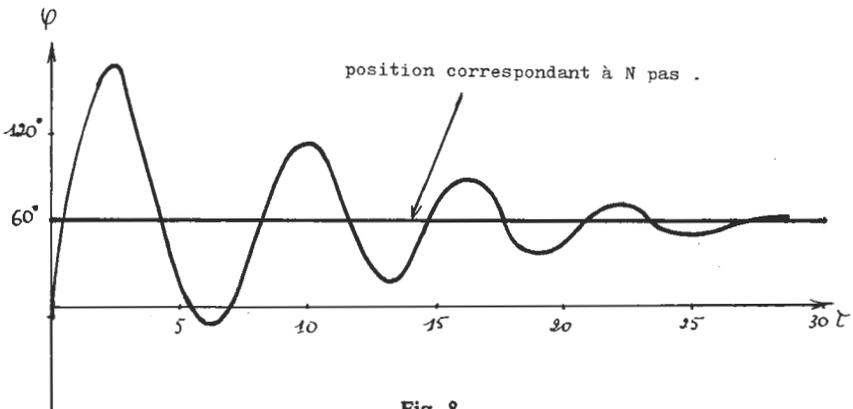


Fig. 8

2.2.3.3. Si, après N impulsions, le point figuratif se trouve au-dessus de la séparatrice, le moteur effectue $N + 6$ pas : au moment où cessent les impulsions, sa vitesse est élevée. Il faut qu'au moment où celle-ci s'annule, le moteur ait franchi moins d'un demi-tour au-delà de sa position d'équilibre (dépassement inférieur à 3 pas), sinon il ne se stabilise qu'au tour suivant (ou deux tours après si sa vitesse réduite est supérieure à 4 au moment où cessent les impulsions).

2.3. Réduction du temps de réponse.

2.3.1.

Dans la première partie de la trajectoire (\widehat{AB}), la position d'équilibre stable, correspondant à l'alimentation de C^- est $\varphi = \varphi_0$. Il faut donc effectuer une translation d'amplitude $-\varphi_0$ pour utiliser le réseau de courbes du texte. A partir de l'instant t_0 , c'est le bobinage A^+ qui est alimenté et il faut donc revenir au niveau initial, d'où la translation $BC = \varphi_0$ sur la fig. 9. Le point D doit correspondre à $\varphi = \varphi_0$ et $\psi = 0$. Cette dernière condition fixe l'ensemble de la courbe ABCD.

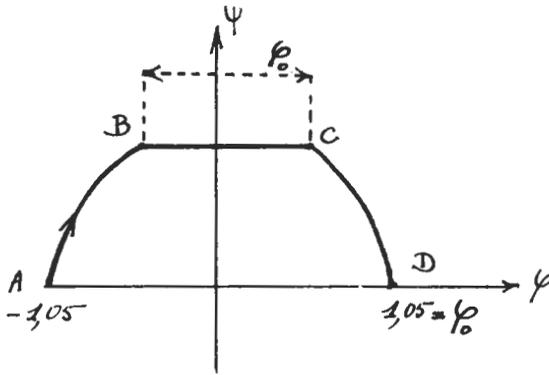


Fig. 9

2.3.2. On trouve :

$$t_0 = \frac{1,4}{\omega_n} = 36,2 \text{ m. s} \quad \text{et} \quad t_1 = \frac{1,4 + 0,9}{\omega_n} = \frac{2,3}{\omega_n} = 59 \text{ m. s.}$$

Les figures 4, 5 et 8 montrent qu'en régime libre, les oscillations du rotor autour de sa position d'équilibre s'effectuent selon un régime pseudo-périodique dont la pseudo-période est voisine de $\frac{2\pi}{\omega_n}$. Il faut une durée voisine de $\frac{22}{\omega_n}$ pour que le rotor ne

s'écarte pas plus de 3° de sa position finale. Avec la commande dite « bang-bang », cette durée est ramenée à $\frac{2,3}{\omega_n}$ (on supprime même toute oscillation). Le temps de réponse est donc divisé par 10.

REMARQUE : On aurait pu, de la même manière, améliorer le temps de réponse que met en évidence la fig. 8. Le moteur tournant à 746 tr/mn met en effet 0,8 seconde pour s'arrêter.

Si, après la $(N-1)^{\text{ème}}$ impulsion on attend 5,16 m. s ($\Delta\tau = 0,2$), et si on alimente alors la bobine correspondante au pas précédent, on freine le moteur (arc CD de la fig. 10). Après une durée de 46,5 ms, supplémentaire, le rotor arrive avec une vitesse nulle à la hauteur du $N^{\text{ème}}$ pas. Il suffit alors d'envoyer 2 impulsions supplémentaires, très rapprochées, pour que le rotor se stabilise sans régime transitoire à la hauteur du $N^{\text{ème}}$ pas. On a, là encore, réduit considérablement le temps de réponse : 51,6 m. s au lieu de 0,8 seconde (en temps réduit : 2 au lieu de 31).

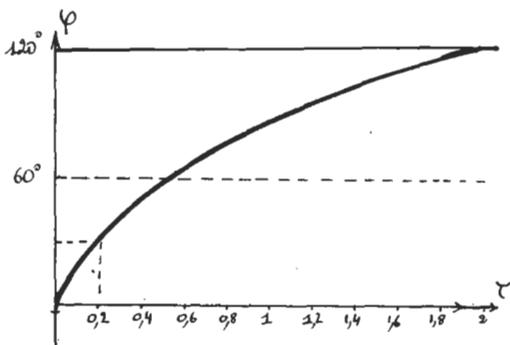


Fig. 10 a

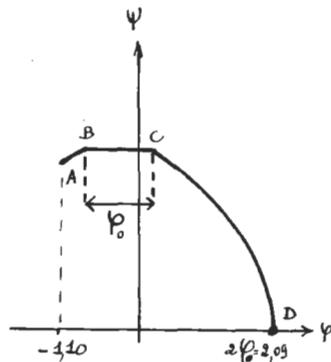


Fig. 10 b

TROISIÈME PARTIE

3.1.1. L'inductance de 6 mH est considérablement supérieure à la valeur trouvée à la question 1.2.3. Il est évident que les inductances de fuites ne sont pas seules en cause pour expliquer une telle discordance. Une hypothèse plausible est que la perméabilité du rotor, qui a été prise égale à celle du vide, est plus élevée.

Quand T_1 et T_2 conduisent, on obtient l'équation :

$$E = RI + L \frac{dI}{dt}$$

Lorsque T_1 conduit et que T_2 est bloqué, la diode D_3 conduit et l'intensité $I(t)$ satisfait à l'équation $RI + L \frac{dI}{dt} = 0$.

Lorsque T_1 et T_2 sont bloqués, D_3 et D_4 conduisent pendant une certaine durée. Et, pendant cette phase de fonctionnement, on peut écrire :

$$RI + L \frac{dI}{dt} = -E.$$

On obtient les formes d'ondes de la fig. 11.

3.1.2. Pendant la durée t_1 , $I(t) = 50 [1 - e^{-Rt/L}]$.

Pendant une phase de décroissance de l'intensité $I(t)$ avec T_1 saturé et T_2 bloqué, on peut écrire : $I(t) = 10,5 \times e^{-Rt/L}$.

Pendant une phase de croissance de $I(t)$, distincte de celle qui a lieu pour $0 < t < t_1$, on a :

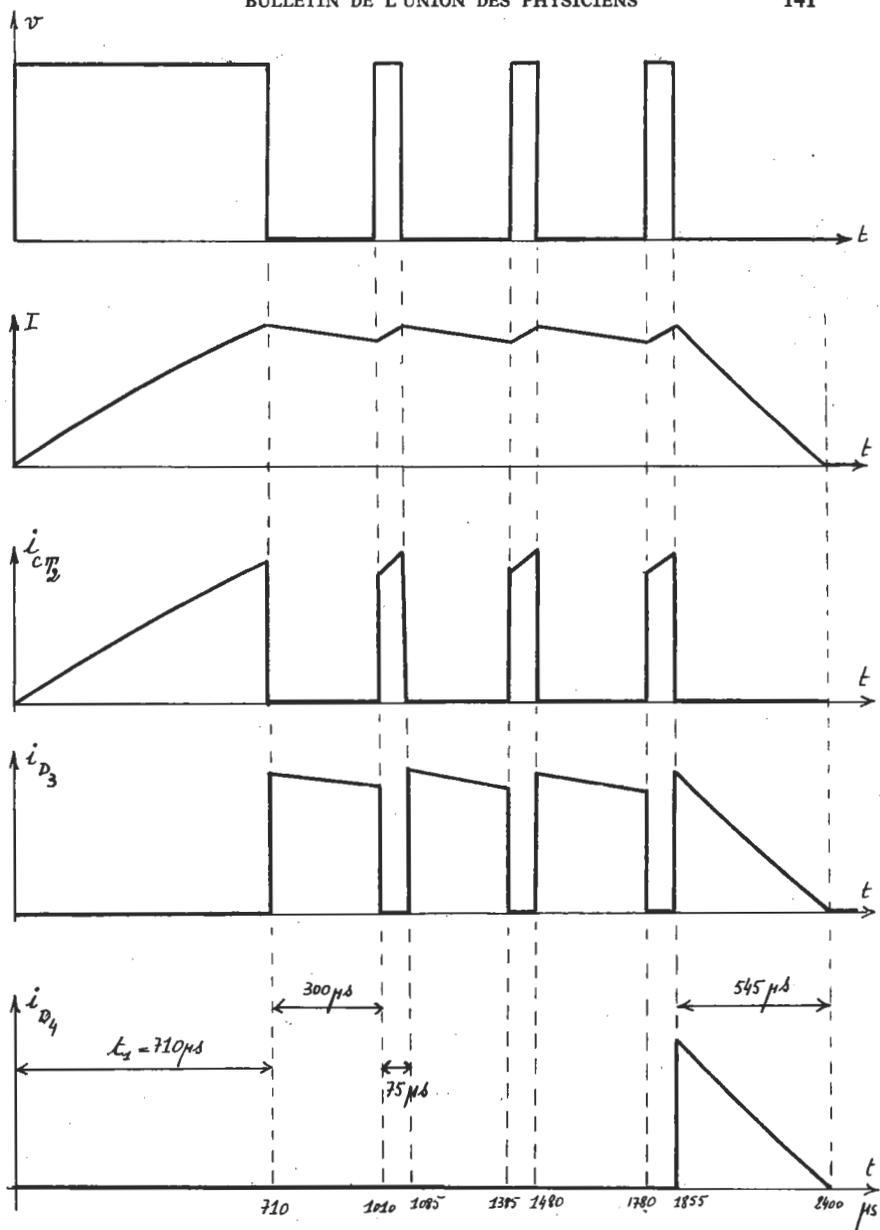


Fig. 11

$$I(t) = 9,5 + 40,5(1 - e^{-Rt/L}) = 50 - 40,5 \times e^{-Rt/L}.$$

Enfin pendant la durée t_2 , $I(t)$ vérifie :

$$I(t) = -50 + 60,5 \times e^{-Rt/L}.$$

Dans toutes ces expressions nous avons négligé, comme le texte nous y invitait, la force électromotrice du moteur. En fait, si on peut considérer que la vitesse de rotation est constante, la question 1.3.2. nous a montré que celle-ci est égale à :

$$e = \frac{\pi N B_a L R \Omega}{2} \times \sin \Omega t = E_0 \times \sin \Omega t. \text{ Pour une vitesse de}$$

rotation moyenne Ω de l'ordre de 50 rad/s (intermédiaire entre la vitesse de la question 2.2.2. et celle envisagée à la question 2.2.3.), on aurait, avec les valeurs numériques de la première partie :

$$E_0 = \frac{\pi N B_a L R \Omega}{2} = 4 \text{ V}.$$

Pendant les phases de croissance de $I(t)$, ou quand T_1 et T_2 sont bloqués (phase de durée t_2), la f.é.m. e se compose algébriquement avec la tension E . Les résultats établis précédemment ne sont pas sensiblement modifiés par la présence de $e(t)$ car $E \gg e(t)$.

Mais pendant les phases de décroissance de $I(t)$, très brèves devant la période $\frac{2\pi}{\Omega}$ de $e(t)$, la f.é.m. $e(t)$ peut ne pas être négligeable devant la f.é.m. d'auto-induction :

$$-L \frac{dI}{dt} = 21 \times e^{-Rt/L}$$

mise en jeu dans la bobine. C'est le seul résultat qui est un peu sensible à la présence de E . A titre d'exemple, si $e(t) = 4 \text{ V}$ pendant une phase de décroissance de $I(t)$, avec la polarité

indiquée par la fig. 12, on aurait : $L \frac{dI}{dt} + RI + e = 0$, ce qui

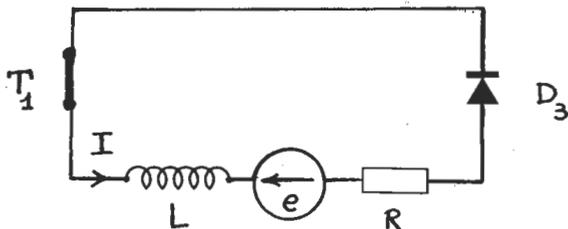


Fig. 12

conduirait à $I(t) = -\frac{e}{R} + \left(I_0 + \frac{\Delta I}{2} - \frac{e}{R} \right) \times e^{-Rt/L}$.

soit à : $I(t) = -2 + 12,5 e^{-Rt/L}$.

Au bout de 0,3 m.s, l'intensité vaudrait 9,3 A au lieu de 9,5 en l'absence de force électromotrice $e(t)$.

On voit que la modification, dans ce cas déjà assez improbable, n'est pas très importante.

Par ailleurs, le fait que la force électromotrice E soit très supérieure à RI_0 limite les phases de montée et de descente du courant (t_1 et t_2).

3.1.3. Le courant décroît de $I_0 + \frac{\Delta I}{2}$ à $I_0 - \frac{\Delta I}{2}$ pendant 300 μ s. Il croît de $I_0 - \frac{\Delta I}{2}$ à $I_0 + \frac{\Delta I}{2}$ pendant 75 μ s.

La valeur du rapport cyclique α est donc $\alpha = 0,2$.

La période du générateur pilotant T_2 est 375 μ s, la fréquence f_0 « d'auto-oscillation » de T_2 est donc 2,75 kHz.

3.1.4. On trouve sans difficulté $t_2 = 0,55$ m.s.

3.2. Dimensionnement du transistor T_2 .

3.2.1.1. Nous supposons, dans cette première approche, que la tension v_{CE} de T_2 peut passer instantanément de la valeur $+E$ (obtenue pendant toute la durée de conduction de la diode D_3), à la valeur zéro. Des phénomènes capacitifs (et notamment la décharge de la capacité de diffusion de la diode base-collecteur de T_2) limitent en fait, comme nous le verrons à la question 3.2.2. (durée t_V), cette vitesse de décroissance de la tension V_{CE} .

Dans ces conditions, le tracé des ondes demandées s'interprète uniquement en notant que l'intensité $I(t)$ étant constante, la somme $I_C(t) + I_{D_3}(t)$, qui lui est égale, est également constante (fig. 13).

3.2.1.2. La puissance dissipée dans le transistor T_2 vaut $p = v_{CE} \times I_C$. Par conséquent :

$$W_C = EI_0 \left(\frac{t_r + t_f}{2} \right) = 0,35 \text{ mJ.}$$

En effet, il n'y a que pendant les durées t_r et t_f que V_{CE} et I_C sont simultanément non nulles.

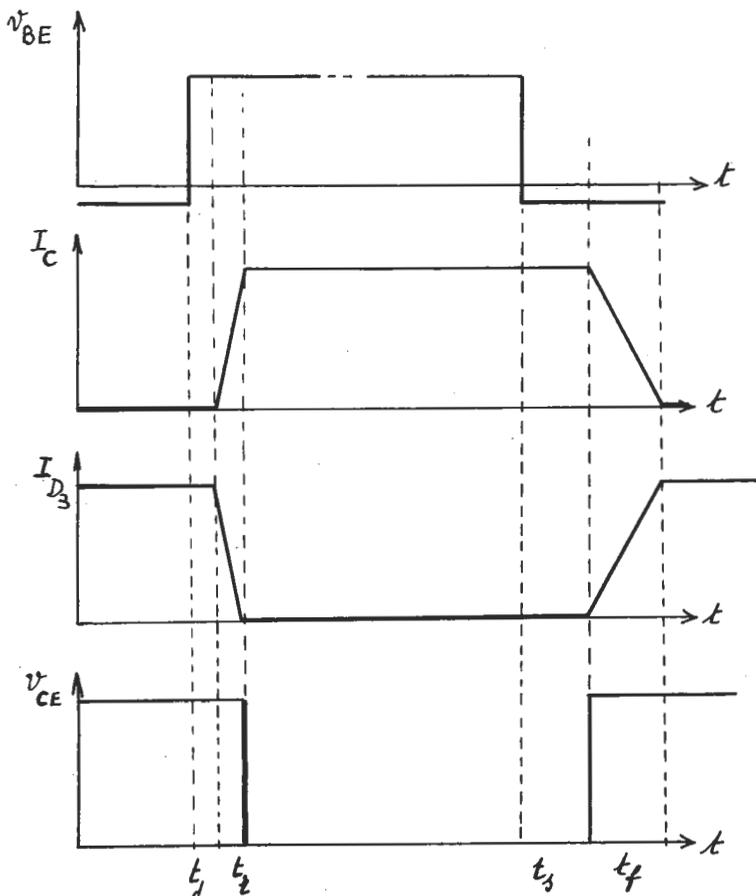


Fig. 13

La puissance dissipée dans le transistor à la fréquence f_0 (compte non tenu de la puissance dissipée dans la base) est égale au produit $W_C \times f_0$. Elle vaut donc 0,96 W. (Nous considérerons qu'elle vaut 1 W).

3.2.1.3.

Lors de la saturation de T_2 , le trajet suivi est \widehat{ABC} . Lors de son blocage, c'est la même trajectoire, mais en sens inverse \widehat{CAB} .

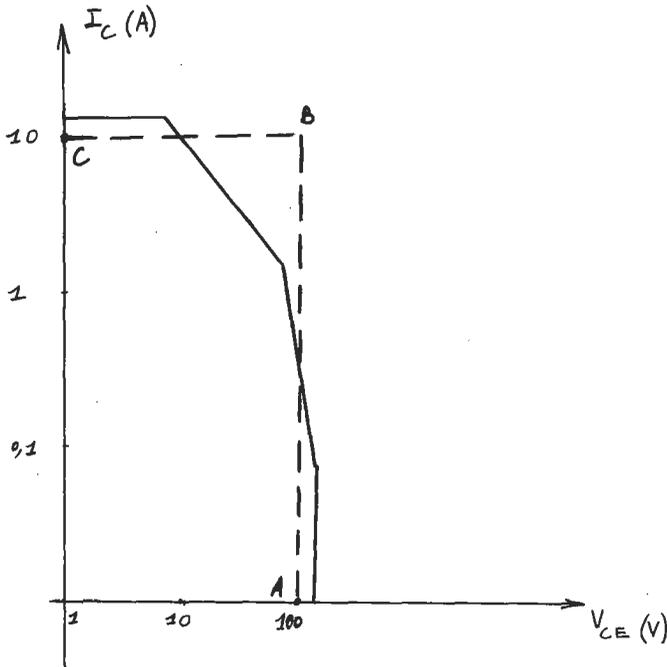


Fig. 14

Dans les deux cas, le point figuratif sort de l'aire de sécurité, (pendant pratiquement toute la durée de t_r et de t_f), ce qui, plus que par la puissance dissipée, met le transistor T_2 en danger.

3.2.2.1. Lorsqu'on sature T_2 , le conducteur C qui était chargé sous la tension E se déchargerait brusquement dans T_2 , provoquant une surintensité importante; la présence de D_C oblige cette charge à s'écouler par r_C et λ .

3.2.2.2. Lors du blocage de T_2 , il faut dissiper l'énergie emmagasinée dans la bobine d'inductance λ , d'où la présence d'un shunt r_λ . Mais pour que λ joue son rôle de limitation de la croissance de I_C , il ne faut pas que cette intensité puisse passer par r_λ , d'où la présence de D_λ .

3.2.2.3. La fig. 15 montre les variations de la tension v_{CE} de T_2 , de l'intensité de son courant de collecteur I_C , de l'intensité i_{D_3} de la diode D_3 , et de l'intensité I_r , comptée positivement vers le bas (fig. 15).

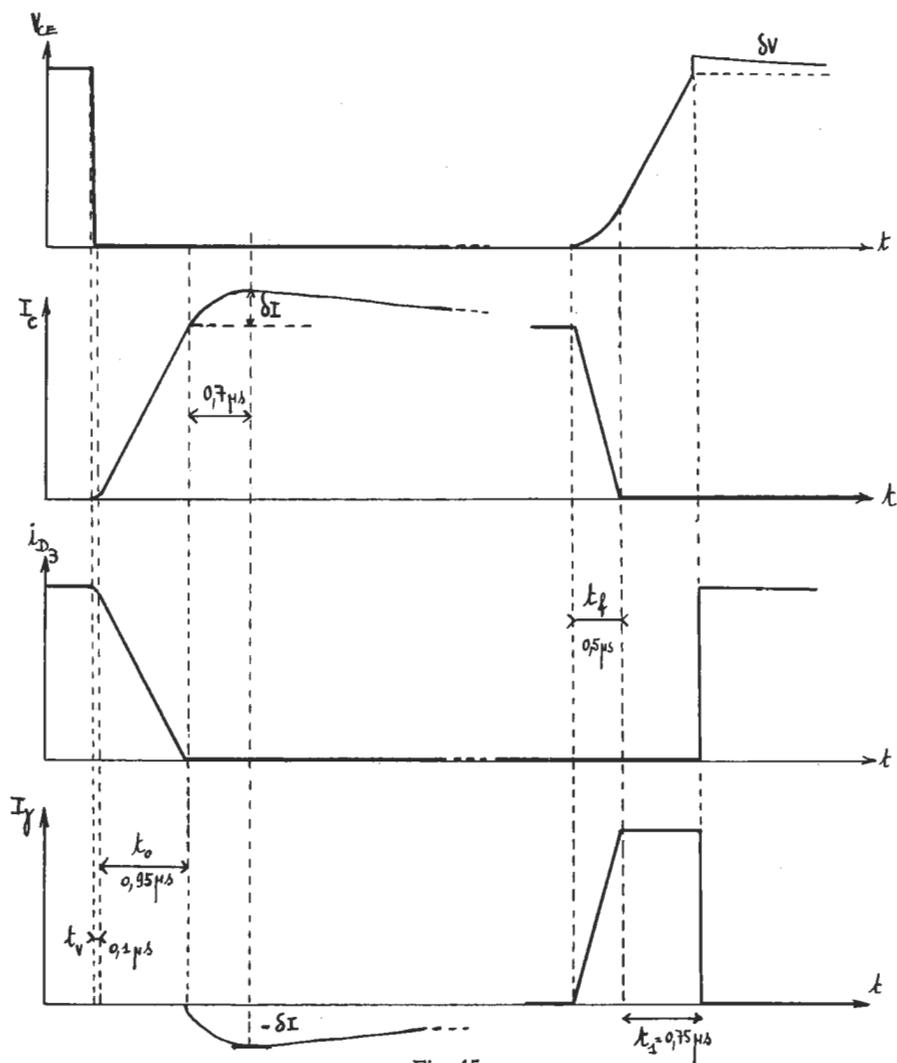


Fig. 15

Pendant l'étape de durée t_v , on peut écrire :

$$E = v_{CE} + \lambda \frac{dI_C}{dt}, \quad \text{or} \quad v_{CE} = E \left(1 - \frac{t}{t_v} \right).$$

On en déduit la loi de variation de I_C : $I_C = \frac{E}{2\lambda t_V} t^2$.

Au bout du temps t_V , $I_C = \frac{E t_V}{2\lambda} = 0,5 \text{ A}$.

Pendant cette étape comme pendant la suivante,

$$I_C + I_{D_3} = I_0.$$

Pendant l'étape de durée t_0 , $v_{CE} = 0$, entraînant $\frac{dI_C}{dt} = \frac{E}{\lambda}$.

Cette étape se prolonge jusqu'à ce que I_C atteigne la valeur I_0 .
On a donc : $t_0 = 0,95 \mu\text{s}$.

Pendant l'étape de durée t_f , on a : $I_C + I_\gamma = I_0$; la tension V_{CE} , égale à la tension aux bornes du condensateur, croît de manière parabolique. En effet $I_C = I_0 \left(1 - \frac{t}{t_f}\right)$; $I_\gamma = I_0 \frac{t}{t_f} = C \frac{dV_\gamma}{dt}$,

soit : $\frac{dV_\gamma}{dt} = 10^8 \frac{t^2}{t_f}$.

On en déduit : $V_\gamma = \frac{10^8}{2} \frac{t^2}{t_f}$.

A la fin de l'étape de durée t_f , on a donc $V_\gamma = \frac{10^8}{2} t_f = 25 \text{ V}$.

La dernière étape de durée t_1 se poursuit jusqu'à ce que le condensateur, chargé à courant constant par le courant d'intensité I_0 (via λ et D_C), atteigne la tension E . Or, on a :

$$\frac{dV_\lambda}{dt} = \frac{I_0}{C} = 10^8,$$

et comme la tension V_γ doit croître de 25 à 100 V, on trouve $t_1 = 0,75 \mu\text{s}$.

3.2.2.4. La décharge de C survient à l'instant où la diode D_3 ne conduit plus. Elle s'effectue à travers r_C , λ , et T_2 qui est saturé.

Le phénomène est classique; le circuit est très amorti et la décharge est apériodique. On trouve :

$$V_\gamma = 105,2 \times e^{-0,22 \times \omega_0 \times t} - 5,2 \times e^{-4,48 \times \omega_0 \times t}$$

Avec $\omega_0 = 10^6 \text{ rad/s}$.

L'intensité correspondante a pour expression :

$$I_{\gamma} = 23,2 \left[e^{-0,22 \times \omega_0 \times t} - e^{-4,48 \times \omega_0 \times t} \right].$$

Cette intensité est maximale (1,9 A) lorsque $t = 0,71 \mu\text{s}$. Elle décroît ensuite avec une constante de temps voisine de $5 \mu\text{s}$.

La surintensité δ_I , représentée sur la fig. 15 a donc pour valeur maximale 1,9 A. On retrouve $-\delta_I$ dans le tracé de l'onde de courant I_{γ} du condensateur C. Bien entendu, l'aire algébrique totale comprise entre la courbe représentative de I_{λ} et l'axe des temps est nulle.

La décharge de l'inductance λ s'effectue à travers r_{λ} . Elle est facile à étudier. La tension correspondante décroît exponentielle-

ment avec une constante de temps $\frac{\lambda}{r_{\lambda}}$ égale à $10 \mu\text{s}$. La surtension δ_V , également représentée sur la fig. 15, a pour valeur maximale 10 V.

3.2.2.5.

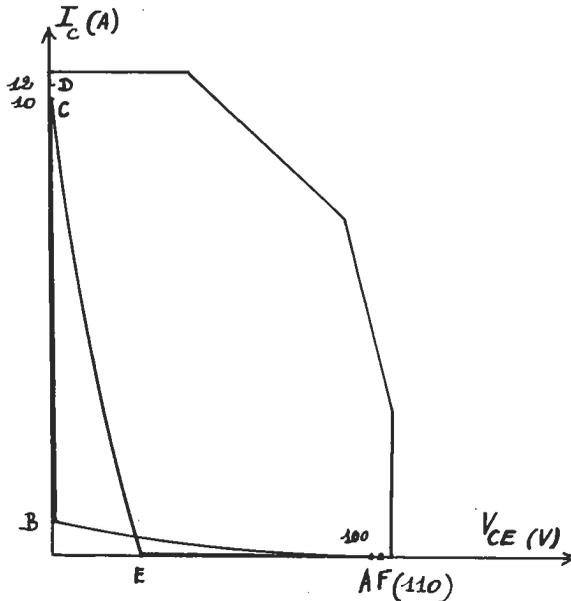


Fig. 16

Le cycle décrit est le cycle ABCDCEAFA.

Les portions CDC et AFA correspondent respectivement à la surintensité δ_I et à la surtension δ_V .

Le fonctionnement est tel que le cycle s'inscrit à l'intérieur de l'aire de sécurité. Les pertes par commutation sont considérablement réduites en ce qui concerne le transistor.

3.2.2.6. A chaque cycle, l'énergie $1/2 \lambda I_0^2$ est dissipée dans r_γ tandis que l'énergie $1/2 C E^2$ est dissipée dans r_C .

$$1/2 \lambda I_0^2 = 0,5 \text{ mJ}; \quad 1/2 C E^2 = 0,5 \text{ mJ}.$$

Par cycle, l'énergie perdue dans r_C et r_λ vaut donc 1 mJ.

Puissance moyenne dissipée dans r_C et r_λ :

$$(1/2 \lambda I_0^2 + 1/2 C E^2) \times f_0 = 2,75 \text{ W}.$$

Cette puissance est supérieure à la puissance qui serait perdue dans le transistor T_2 en l'absence de circuit d'aide à la commutation.

Ce résultat ne condamne pas le dispositif car le but essentiel, qui est de préserver le transistor est acquis. De plus, il n'est pas général car, pour de forts courants à traiter, on peut à la fois protéger le transistor et réduire les pertes.

R. MOREAU (*Bordeaux*).

C.A.P.E.S

SESSION DE 1982

COMPOSITION DE PHYSIQUE AVEC APPLICATIONS

(Durée : 5 heures)

La première partie de ce problème est consacrée à une étude classique de « l'effet Zeeman » normal et à son application à la détermination du rapport $\frac{e}{m}$ entre la charge élémentaire et la masse de l'électron.

La deuxième partie propose quelques méthodes de mesure de plusieurs autres constantes universelles intervenant en physique microscopique : « nombre » d'Avogadro, charge élémentaire, constante de Boltzmann, constante de Planck.

La dernière partie étudie le moyen de mesurer la masse du neutron, particule non chargée, et envisage ensuite quelques problèmes posés par des réactions nucléaires.

N.B. — La pesantier n'intervient pas dans les calculs à effectuer si ce n'est dans la question II.B.2.

On prendra : $c = 3,00 \cdot 10^8$ m. s⁻¹ (célérité de la lumière dans le vide);
 $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C (charge élémentaire);
 $m = 9,10 \cdot 10^{-31}$ kg (masse de l'électron);
 $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ S.I. (permittivité du vide).

PREMIÈRE PARTIE (sur 45 points)

I.A. *Modèle de Thomson.*

Dans le modèle de Thomson, l'atome d'hydrogène est constitué d'un électron supposé ponctuel, de charge négative $-e$ et d'une charge positive $+e$ (« l'ion »), cette dernière étant répartie uniformément en volume à l'intérieur d'une sphère de rayon r_0 .

I.A.1. Déterminer en tout point M à la distance r du centre O de la sphère, le vecteur champ électrique \mathbf{E} produit par l'ion. On distinguera le cas où $r > r_0$ du cas où $r < r_0$ et on exprimera le champ en fonction de e , de r_0 et de constantes fondamentales usuelles.

I.A.2. Exprimer le potentiel V du champ électrique en tout point de l'espace (pour $r > r_0$ et pour $r < r_0$), sachant que ce potentiel est nul à l'infini.

I.A.3.

a) Calculer l'énergie potentielle $U(r)$ de l'électron soumis exclusivement à l'action électrique de l'ion. Représenter graphiquement les variations de $U(r)$ avec r .

b) Déterminer la position d'équilibre de cet électron et en discuter la stabilité.

c) *Application numérique* : Le potentiel d'ionisation de l'hydrogène étant de V_0 , calculer le rayon r_0 de l'ion. Ce résultat vous paraît-il compatible avec les ordres de grandeurs connus ?

I.A.4. On utilise un système de coordonnées cartésiennes dans lequel les trois axes orthogonaux Ox , Oy et Oz forment un trièdre direct. L'électron écarté de sa position d'équilibre en un point M de coordonnées x_0 , y_0 et z_0 est lancé avec une vitesse initiale de composantes respectives sur les axes u_0 , v_0 et w_0 ;

a) Montrer que sous l'action de la force électrique due à l'ion, le mouvement de l'électron est plan.

b) On prend $z_0 = 0$ et $w_0 = 0$; x_0 , y_0 , u_0 et v_0 sont choisis de telle sorte que la distance de l'électron au point O n'excède jamais r_0 . Quelle est la nature de la trajectoire de l'électron ? Calculer la pulsation ω_0 du mouvement.

En donner la valeur numérique compte tenu du résultat obtenu en (I.A.3.) pour r_0 .

I.A.5. Quelles valeurs doit-on donner à u_0 et v_0 (x_0 et y_0 étant donnés) pour que cette trajectoire soit :

a) Un segment de droite ?

b) Une circonférence ?

I.B. *Effet Zeeman normal.*

L'atome d'hydrogène est maintenant placé dans un champ magnétique extérieur uniforme et constant dont le vecteur d'induction \mathbf{B} est dirigé selon l'axe Oz . Les mouvements sont de faible amplitude, l'électron étant toujours à une distance de O inférieure à r_0 .

I.B.1. Ecrire les équations de mouvement de l'électron soumis à la fois à l'action de ce champ magnétique et du champ électrique de l'ion. Montrer que le mouvement selon l'axe Oz est le même quelle que soit la valeur du champ magnétique appliqué. En déduire sa pulsation ω_z .

I.B.2.

a) On cherche pour $x(t)$ et $y(t)$ une solution de la forme :

$$x(t) = a_1 \cos(\omega t + \varphi) \quad y(t) = a_2 \sin(\omega t + \varphi).$$

Montrer que cette solution n'est acceptable que si ω_0 est l'une des racines positives d'une équation bicarrée (du quatrième degré),

que l'on écrira, faisant intervenir ω , ω_0 et $\frac{eB}{m}$.

b) Soient ω_+ et ω_- les racines de cette équation (avec $\omega_+ > \omega_-$).

Exprimer le rapport $\frac{a_1}{a_2}$ lorsque $\omega = \omega_+$ et lorsque $\omega = \omega_-$. Préciser alors la nature des trajectoires et leur sens de parcours.

c) Dans le cas où le terme $\left(\frac{eB}{m}\right)$ est très petit par rapport à ω_0 , donner les expressions de ω_+ et ω_- .

Montrer qu'on peut écrire $\omega_+ = \omega_0 + \Delta\omega$ et $\omega_- = \omega_0 - \Delta\omega$.

Application numérique : Calculer numériquement $\Delta\omega$ dans le cas où $|\mathbf{B}| = 2,5 \text{ T}$.

En déduire la variation relative $\frac{\Delta\omega}{\omega_0}$ en prenant pour ω_0 la valeur calculée plus haut (I.A.4. b).

I.B.3. La théorie classique du rayonnement prévoit que lorsqu'une charge q est animée d'un mouvement rectiligne sinusoïdal autour d'une position moyenne O , elle émet des ondes électromagnétiques dans l'espace. Plus précisément, si on suppose que le mouvement se fait selon un axe de vecteur unitaire \mathbf{u} avec une élongation pouvant s'écrire $s(t) = s_0 \cos \omega t$, l'onde électromagnétique reçue en un point M situé

à grande distance r de O ($r \gg s_0$ et $r \gg \frac{2\pi c}{\omega}$) est plane ; son vecteur d'onde est dirigé selon le vecteur unitaire \mathbf{n} de \mathbf{OM} et son vecteur polarisation est défini par :

$$\mathbf{E} = -\frac{\mu_0}{4\pi} q s_0 \omega^2 \frac{1}{r} \cos \omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \cdot \mathbf{n} \wedge (\mathbf{n} \wedge \mathbf{u}).$$

On examinera en M les ondes émises par l'électron en mouvement de l'atome d'hydrogène étudié plus haut (I.B.2 b). Quels sont les phénomènes observés (effet Zeeman classique normal) lorsque le point M est :

- Sur l'axe Ox ?
- Sur l'axe Oy ?
- Sur l'axe Oz ?

Préciser en particulier les pulsations et les polarisations des ondes reçues dans ces trois cas.

I.C. Observation de l'effet Zeeman.

Pour analyser l'effet Zeeman étudié précédemment, on dispose d'un spectroscopie à réseau dont l'organe dispersif est constitué par un réseau gravé sur une plaque de verre plane, utilisé par transmission.

I.C.1. Faire un dessin qualitatif mais clair des différentes parties dont est constitué ce spectroscopie (collimateur, lunette...). En indiquer brièvement le rôle.

I.C.2. On appelle plan d'incidence tout plan orthogonal aux traits du réseau. La largeur de chaque trait a est, pour l'instant, supposée être très petite par rapport à la distance b entre deux traits (appelée « pas »). Le réseau comporte 600 traits par millimètre.

Une onde plane monochromatique dont le vecteur d'onde \vec{k}_0 est dans un plan d'incidence rencontre le réseau sous une incidence i_0 . On examine l'onde diffractée par le réseau dans une direction définie par le vecteur \vec{k}' et caractérisée par l'angle de diffraction i' (fig. 1).

a) Calculer la différence de marche δ introduite par le réseau entre deux rayons passant respectivement par la (n) ème et la $(n + 1)$ ème fente du réseau.

b) En déduire la relation entre les angles i' , i_0 , le pas b du réseau et la longueur d'onde λ lorsque l'onde diffractée a une amplitude maximale.

c) Qu'appelle-t-on spectres d'ordre un, deux, trois, etc. ?

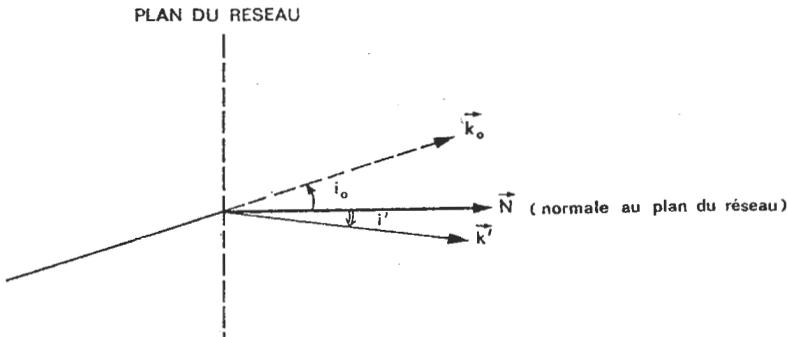


Fig. 1

I.C.3. Le réseau est maintenant éclairé par un faisceau composé de deux radiations de longueurs d'onde voisines λ et $\lambda + \Delta\lambda$.

a) Calculer la différence $\Delta i'$ correspondante pour le spectre d'ordre p .

b) *Application numérique* : Quel doit être l'angle d'incidence i_0 pour que l'angle de diffraction i' soit nul dans le spectre d'ordre trois pour la radiation de longueur d'onde $\lambda_0 = 422,7$ nanomètres (raie du calcium) ? (On rappelle que 1 nanomètre = 10^{-9} m.)

c) Calculer, pour λ voisin de λ_0 , la dispersion $\frac{\Delta i'}{\Delta \lambda}$ dans les conditions précisées précédemment. Pourquoi dit-on alors qu'on a affaire à un « spectre normal » ?

I.C.4. La source émettant la radiation de longueur d'onde λ_0 est maintenant placée dans un champ magnétique uniforme d'intensité 2,5 teslas ($|\mathbf{B}| = 2,5 \text{ T}$).

a) Calculer la différence $\Delta \lambda$ correspondant au décalage Zeeman entre les deux raies obtenues dans les conditions (I.B.3. c) précédentes.

b) Exprimer en radians, puis en minutes d'arc la valeur $\Delta i'$ qui s'en suit dans les conditions précisées précédemment (I.C.3. c).

I.C.5.

a) Quel doit être le grossissement de la lunette d'observation réglée sur l'infini pour qu'un œil normal dont l'acuité visuelle est de une minute d'arc, puisse distinguer les deux raies ?

b) Quelle doit être la puissance de l'oculaire de la lunette pour pouvoir obtenir ce grossissement sachant que la distance focale de l'objectif est de 25 centimètres ?

I.C.6. On se place maintenant dans le cas où chaque trait du réseau est une longue ouverture rectangulaire de largeur a . Le vecteur d'onde \mathbf{k}_0 de l'onde incidente est toujours dans un plan d'incidence.

a) On examine l'onde diffractée par une seule de ces fentes dans la direction de \mathbf{k}' faisant l'angle i' avec la normale \mathbf{N} au plan du réseau. Exprimer l'amplitude de cette onde en fonction de i' , de l'angle i_0 entre les vecteurs \mathbf{k}_0 et \mathbf{N} , de la longueur d'onde λ et de la largeur a de la fente. Cette amplitude sera déterminée à un facteur

multiplicatif près. On posera : $u = \frac{\pi a}{\lambda} (\sin i_0 - \sin i')$. On aura intérêt pour effectuer ce calcul à utiliser la représentation complexe des ondes harmoniques.

Discuter rapidement des variations de l'intensité lumineuse en fonction de u .

b) On suppose à présent que $a = \frac{b}{2}$. Déterminer l'expression

de l'intensité I en fonction de u en tenant compte des ondes diffractées par toutes les fentes. On appellera N le nombre total de fentes. Représenter graphiquement, d'une façon sommaire, les variations de I en fonction de u . Quelle est en particulier l'intensité du spectre d'ordre deux fourni par le réseau ?

I.C.7. La méthode préconisée précédemment pour mettre en évidence l'effet Zeeman permet de déterminer le rapport $\frac{e}{m}$ entre la charge élémentaire et la masse de l'électron. Mais cette détermination,

avec un réseau, serait très imprécise. Donner très brièvement le principe d'au moins un appareil interférométrique permettant d'observer l'effet Zeeman avec une plus grande précision. (On évalue ainsi aujourd'hui

$$\frac{e}{m} = 1,75880 \cdot 10^{11} \text{ C. kg}^{-1}.)$$

DEUXIÈME PARTIE (sur 30 points)

II.A. Détermination de la constante d'Avogadro.

II.A.1. On utilise maintenant le réseau précédent, en incidence rasante (i_0 voisin de $\frac{\pi}{2}$) en l'éclairant avec un faisceau de rayons X

dont on veut déterminer la longueur d'onde. Les faisceaux directement transmis IT, réfléchi IR et diffracté par réflexion d'ordre un ID, sont représentés sur la fig. 2 ci-après :

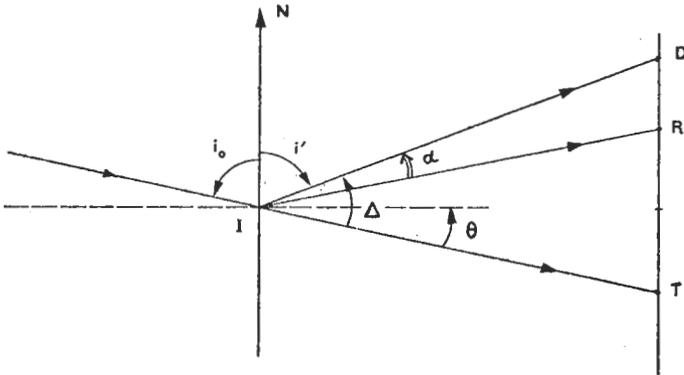


Fig. 2

a) Compte tenu de ce que les angles $\theta = \left(\frac{\pi}{2} - i_0 \right)$, α (angle

entre IR et ID) et Δ (angle entre IT et ID) sont petits, écrire la relation entre α , Δ , la longueur d'onde λ et le pas b du réseau.

b) *Application numérique* : On reçoit les trois faisceaux précédents sur un écran placé à un mètre du réseau et on mesure : $DT = 19,25 \text{ mm}$; $DR = 9,60 \text{ mm}$. En déduire la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X utilisé.

II.A.2. Ce même faisceau de longueur d'onde λ est maintenant envoyé sur un cristal de chlorure de potassium qui cristallise dans le système cubique, chaque nœud du réseau étant occupé alternativement par un ion Cl^- ou par un ion K^+ . Les cubes ont comme côté l . Soit

$i = \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right)$ l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur les plans réticulaires d'une famille dont la distance inter-réticulaire est d .

a) Démontrer la formule de Bragg : $2d \sin \theta = p\lambda$, qui donne les valeurs des angles θ pour lesquelles il y a diffraction du faisceau de rayons X ($p \in \mathbb{Z}$).

b) Calculer en fonction de l les distances inter-réticulaires pour les trois familles de plans pour lesquelles ces distances sont les plus grandes.

c) *Application numérique* : Par la méthode de Debye-Scherer (ou par toute autre méthode), on mesure les trois plus petites valeurs de θ pour lesquelles la diffraction est possible et on trouve respectivement, avec toujours le même faisceau :

$$\theta_1 = 14,21^\circ \quad \theta_2 = 20,32^\circ \quad \theta_3 = 25,17^\circ.$$

En déduire la distance l .

d) Les masses atomiques du chlore et du potassium sont respectivement 35,46 et 39,10. La masse volumique μ des cristaux de chlorure de potassium est 2 009 kg.m⁻³. En déduire une valeur de la constante d'Avogadro N .

II.B. Détermination de la charge élémentaire et de la constante de Boltzmann.

II.B.1. On provoque l'électrolyse d'une solution de nitrate d'argent. Le courant traversant la cuve à électrolyse est produit par une alimentation stabilisée fournissant un courant d'intensité $I = 1,000$ A. Au bout d'un temps $t = 24,00$ heures, on recueille sur la cathode une masse $m = 0,0966$ kg d'argent. La masse atomique de l'argent est $A = 107,88$. Déduire de ce résultat et de la détermination du « nombre » d'Avogadro effectuée précédemment, la valeur de la charge élémentaire e .

II.B.2. A la température $T = 273,16$ K et sous la pression atmosphérique normale correspondant à une hauteur $h = 76,00$ cm de mercure, le volume occupé par une masse $M = 32,00$ kg d'oxygène, considéré comme un gaz parfait de masse molaire moléculaire $O_2 = 32,00$, est $V = 22,414$ m³. La masse volumique du mercure est $\rho = 13\,590$ kg.m⁻³, l'accélération de la pesanteur est $g = 9,810$ m.s⁻². En déduire la valeur de la constante R des gaz parfaits, puis celle de la constante de Boltzmann k .

II.C. Détermination de la constante de Planck.

L'effet Compton est le choc élastique d'un photon contre un électron libre au repos. On raisonnera en mécanique relativiste (relativité d'Einstein).

II.C.1. La cible est constituée par une plaquette de polythène (polymère de l'éthylène $CH_2 = CH_2$). Les photons incidents sont ceux d'un faisceau de rayons X dont la longueur d'onde est $\lambda = 21,35$ picomètres

(raie $K\alpha_1$ du tungstène) : on rappelle que 1 picomètre = 10^{-12} m. L'énergie d'un photon incident est désignée par E .

On suppose que les électrons de la cible peuvent être considérés comme libres et initialement immobiles.

Après le choc entre les deux particules, on observe que l'électron est éjecté dans une direction faisant l'angle θ avec la direction du photon incident tandis qu'un photon d'énergie E' est émis dans une direction φ (fig. 3).

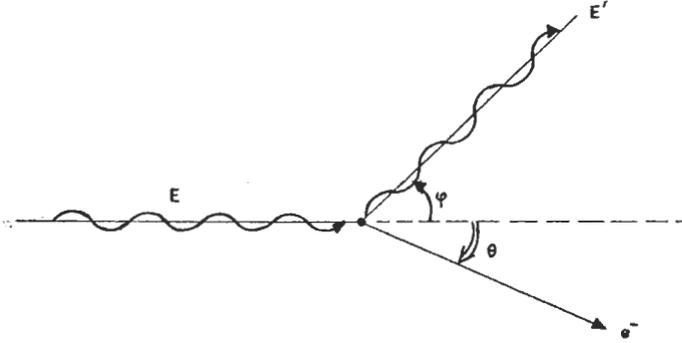


Fig. 3

a) Ecrire pour l'électron la relation entre son énergie totale W , son impulsion (quantité de mouvement) \mathbf{p}_e et sa masse m .

b) Ecrire pour les deux photons les relations entre leurs énergies E et E' et leurs impulsions \mathbf{p} et \mathbf{p}' .

c) Ecrire les lois de conservation intervenant lors du choc.

d) En déduire la relation permettant de calculer l'énergie E' du photon émis en fonction de l'angle φ , de l'énergie E et des constantes fondamentales usuelles.

e) Donner ensuite la relation entre les longueurs d'onde λ et λ' des faisceaux de rayons X correspondants et l'angle φ .

f) *Application numérique* : On examine le rayonnement X émis dans la direction pour laquelle $\varphi = \frac{\pi}{2}$. La mesure de la longueur d'onde de ce rayonnement donne $\lambda' = 23,77$ picomètres. En déduire une valeur du rapport $\frac{h}{m}$, puis celle de h .

g) Quelles sont dans ces conditions $\left(\varphi = \frac{\pi}{2}\right)$ l'énergie cinétique T de l'électron éjecté et l'angle d'éjection θ correspondant ?

II.C.2. Calculer, en électron-volts eV, l'énergie E d'un photon incident. L'hypothèse faite précédemment (§ II.C.1) en ce qui concerne les électrons de la cible était-elle justifiée ?

TROISIÈME PARTIE (sur 45 points)

III.A. Détermination de la masse du neutron.

Pour déterminer la masse du neutron, particule non chargée, on a recours à l'étude de bilans énergétiques dans des réactions nucléaires. On considérera par exemple la capture radiative de neutrons thermiques (de vitesse pratiquement nulle) par des protons selon la réaction :



Il se forme un noyau de deutérium et un photon γ .

III.A.1. L'énergie du photon émis étant de 2,223 MeV, quelle est l'énergie cinétique du noyau de deutérium formé, mesurée dans le système de référence où le proton, et le neutron incident, sont immobiles (voir les valeurs numériques utiles au § ci-après III.A.2.) ?

III.A.2. En déduire, exprimée en unité de masse atomique (de symbole u), la masse du neutron. On donne :

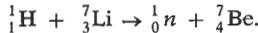
Masse de l'atome d'hydrogène : 1,007 827 u ,

Masse de l'atome de deutérium : 2,014 10 u .

On rappelle que 1 $u = 931,50 \text{ MeV}/c^2$ (on justifiera cette correspondance entre ces deux types d'unités par un calcul approximatif fait à partir du nombre d'Avogadro N , de la vitesse de la lumière c et de la charge élémentaire e).

III.B. Seuil d'une réaction nucléaire.

On provoque maintenant la réaction suivante :



III.B.1. L'énergie cinétique T_1 des protons incidents (mesurée dans le référentiel où les noyaux de lithium sont immobiles (Référentiel du laboratoire R_L)) doit être au moins égale à $S = 1,882 \text{ MeV}$ pour que cette réaction soit possible. Compte tenu des ordres de grandeurs des énergies mises en jeu dans cette réaction, on pourra utiliser les expressions des énergies cinétiques et des impulsions données par la mécanique newtonienne.

a) Définir le référentiel d'inertie R_I du système.

b) Exprimer le vecteur vitesse \mathbf{u}_I du référentiel d'inertie par rapport au référentiel du laboratoire en fonction des masses m_1 et m_2 des noyaux d'hydrogène et de lithium (on confondra ici les masses des noyaux et celles des atomes) et du vecteur vitesse \mathbf{v}_0 des protons incidents dans le référentiel du laboratoire.

c) Exprimer en fonction de \mathbf{v}_0 , de m_1 et de m_2 , les vecteurs vitesses respectifs \mathbf{v}'_1 et \mathbf{v}'_2 des noyaux d'hydrogène et de lithium dans le référentiel d'inertie.

d) En déduire l'énergie cinétique T' totale de ces deux particules dans le référentiel d'inertie en fonction de l'énergie cinétique T_1 du proton incident dans le référentiel du laboratoire.

e) Déduire des résultats précédents la masse de l'atome de béryllium ${}^7_4\text{Be}$ connaissant celle de l'atome de lithium ${}^7_3\text{Li}$ (soit 7,016 01 u) et celle de l'atome d'hydrogène. On l'exprimera aussi en u (on prendra pour la masse du neutron, la valeur trouvée au paragraphe III.A.2.).

f) Quelles sont alors, dans le référentiel du laboratoire les vecteurs vitesses respectifs \mathbf{V}_3 et \mathbf{V}_4 du neutron et du noyau de béryllium produits ?

III.B.2. On bombarde maintenant la cible de ${}^7_3\text{Li}$ par des protons dont l'énergie cinétique T_1 (mesurée dans R_L) est supérieure à S . Le neutron et le noyau de béryllium produits ont alors des vecteurs vitesses \mathbf{V}_3 et \mathbf{V}_4 (mesurés dans R_L) qui font respectivement les angles φ_3 et φ_4 avec la direction du vecteur vitesse \mathbf{V}_1 du proton incident. On se place toujours dans le cadre de la mécanique newtonienne.

a) Ecrire les équations générales reliant $|\mathbf{V}_3|$, $|\mathbf{V}_4|$, φ_3 et φ_4 .

b) En déduire une équation (du second degré en $\sqrt{T_3}$) permettant de déterminer l'énergie cinétique T_3 du neutron émis en fonction de l'angle d'émission φ_3 . On notera $Q = (m_3 + m_4 - m_1 - m_2)c^2$. L'équation demandée contiendra Q , T_1 , m_1 , m_3 et m_4 .

c) *Application numérique* : L'énergie cinétique des protons incidents est $T_1 = 1,90$ MeV. Ecrire l'équation *numérique* donnant T_3 en fonction de φ_3 . Toutes les énergies seront exprimées en MeV.

Calculer les valeurs possibles de T_3 lorsque $\varphi_3 = 0$.

Quelle est, toujours pour $T_1 = 1,90$ MeV, la valeur maximale φ_{03} de φ_3 ? Quelle est alors en eV, l'énergie T_{03} des neutrons émis dans cette direction ?

III.C. Cinétique d'une réaction nucléaire.

On s'intéresse maintenant à la réaction d'un neutron sur le soufre ${}^{32}_{16}\text{S}$. Du phosphore radioactif ${}^{32}_{15}\text{P}^*$ est alors produit.

III.C.1.

a) Quelle est l'autre particule émise lors de cette réaction ?

b) Le ${}^{32}_{15}\text{P}^*$ ainsi produit est radioactif β^- . Ecrire la réaction de désintégration de ce nucléide en faisant apparaître toutes les particules alors émises.

III.C.2. La « section efficace » σ d'une réaction nucléaire permet de déterminer le nombre dn de réactions produites durant l'intervalle de temps dt , dans une cible contenant N noyaux, par un faisceau incident (dont « le flux » Φ exprime le nombre de particules traversant une section droite d'aire unité pendant l'unité de temps), à l'aide de la relation :

$$dn = \sigma N \Phi dt.$$

a) Expliquer pourquoi σ peut s'exprimer en unité de surface. (Pour la réaction envisagée précédemment : $\sigma = 0,32 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$.)

b) La période radioactive du $^{32}_{15}\text{P}^*$ est $\tau = 14,3$ jours. Ecrire l'équation différentielle permettant de déterminer en fonction du temps le nombre n_1 de noyaux de soufre contenus dans l'échantillon et intégrer cette équation différentielle sachant qu'à l'instant initial l'échantillon contenait n_0 noyaux de soufre, exclusivement.

Déterminer également le nombre n_2 de noyaux de phosphore contenus dans l'échantillon à l'instant t .

III.C.3. Application numérique :

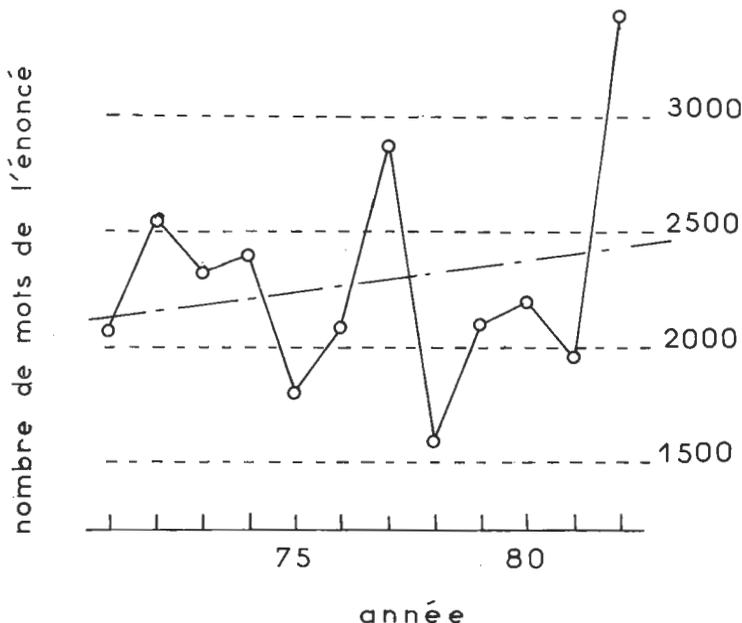
a) Le Curie est « l'activité » d'une source contenant un gramme de radium $^{226}_{86}\text{Ra}$, dont la période radioactive est $\tau_0 = 1590$ ans. Quel est le nombre des particules (« activité ») qu'une telle source émet en une seconde ? (On prendra pour N la valeur trouvée en II.A.2. d)

b) Quelle est alors, en Curie, à l'instant $t = 2$ heures, l'activité β^- de l'échantillon étudié en III.C.2., constitué par un disque de soufre de diamètre $d = 3$ centimètres et d'épaisseur $e = 2$ millimètres ? La masse volumique du soufre est $= 2000 \text{ kg. m}^{-3}$; le flux Φ des neutrons incidents est $\Phi = 3,5 \cdot 10^{13} \text{ neutrons. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

SOLUTION

Préliminaire.

Le problème posé au C.A.P.E.S. en 1982 aborde des sujets très variés, tel l'effet Zeeman et son observation par un spectromètre à réseau, la diffraction des rayons X par les cristaux, l'effet Compton, quelques problèmes de réactions nucléaires... Si le niveau est raisonnable (quelques questions sont même triviales) cela ne justifie absolument pas la longueur excessive de l'énoncé. Avec environ 3 500 mots, le record absolu de longueur est battu ! Sur la figure ci-après, le nombre de mots de l'énoncé est porté en fonction de l'année depuis 1971 (avant cette date, il y avait une question de cours séparée du problème). On peut évidemment expliquer certaines disparités de quelques centaines de mots. Par exemple, le problème de thermodynamique de 1978, bien que très court, était difficile. L'énoncé de 1982 donne à l'ensemble une tendance générale à la hausse (constaté sur la droite de moindres carrés représentés en pointillés) difficilement admissible. En augmentant la difficulté de l'épreuve, veut-on justifier une baisse de niveau ?



L'épreuve de 1982 est presque deux fois plus longue que l'épreuve de 1981 tout en étant de difficulté comparable. On aurait aisément pu supprimer toute une partie du problème, ou tout au moins certaines questions disparates et triviales (telles celles du paragraphe II.B), le problème y aurait gagné en clarté et en unité. On aurait aussi pu supprimer certains calculs (I.B.2. a, I.C.6. b, III.B.2...) au profit de quelques questions de réflexion.

Dans la première partie du problème, nous aurions aimé quelques questions sur la validité du modèle de Thomson. La question I.A.3 c était intéressante mais on aurait aussi pu faire remarquer que l'émission d'onde doit s'accompagner d'un ralentissement du mouvement de l'électron et d'une retombée inévitable vers le centre. Cet inconvénient est directement lié au caractère non quantique du modèle.

En I.B., il était vraiment inutile de demander l'équation bi-carrée complète donnant ω_+ , ω_- (et surtout de la résoudre !) alors qu'on aurait pu, dès le début, profiter des approximations justi-

fiées par la remarque $\frac{eB}{m} \ll \omega_0$.

A propos de l'étude du réseau (partie I.C.), nous avons évidemment apprécié l'adoption, dès le départ, d'une convention algébrique pour les angles i_0 et i' (précisée sur la fig. 1). Il est alors regrettable de constater ensuite une erreur dans la fig. 2, qui adopte une convention différente pour orienter ces angles. Ceci ne peut qu'engendrer la confusion chez les candidats.

La question II.A.2. a, qui demande l'établissement de la formule de Bragg, est une question très maladroite pour deux raisons. La première raison est que la démonstration habituelle, « à la va-vite », de cette formule pose beaucoup plus de problèmes qu'elle n'en résout. Pourquoi l'onde se réfléchirait-elle sur des plans d'atomes alors qu'on vient d'apprendre, avec l'étude des réseaux, qu'une structure plane discontinue diffracte l'onde ? La démonstration adoptée dans ce corrigé ne nous est pas pleinement satisfaisante. La seule démonstration valable se situe évidemment dans le cadre de la théorie de la cristallographie. La deuxième raison est que la structure de NaCl est ici présentée comme une structure cubique simple alors qu'il s'agit d'un système cubique à faces centrées avec deux atomes par maille dont l'image de diffraction contient plus de pics que dans le cas d'une structure cubique simple. Heureusement, il se trouve qu'ici K^+ et Cl^- ont exactement le même nombre d'électrons (18), ce qui rend leurs intensités de diffusion pratiquement équivalentes. Encore aurait-il fallu le préciser. S'il s'était agi de $Na^+ Cl^-$, il en aurait été tout autrement.

En conclusion, nous pensons que outre sa longueur excessive, ce problème contient des imprécisions et qu'il souffre d'un manque de connexions entre les questions (l'exemple le plus dramatique étant l'incohérence de notations entre les deux premières figures).

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.

I.A. *Modèle de Thomson.*

I.A.1. Le champ $\mathbf{E}(r)$ est radial, dirigé de O vers M. Sa valeur algébrique $E(r)$ sur l'axe \mathbf{OM} se détermine au moyen du Théorème de Gauss.

A l'extérieur de la sphère :

$$4 \pi r^2 E(r) = \frac{e}{\epsilon_0},$$

d'où :

$$E_{ext}(r) = \frac{e}{4 \pi \epsilon_0 r^2}$$

A l'intérieur de la sphère :

$$4 \pi r^2 E(r) = \frac{e}{\epsilon_0} \frac{r^3}{r_0^3},$$

d'où :

$$E_{int}(r) = \frac{e}{4 \pi \epsilon_0} \frac{r}{r_0^3}$$

I.A.2. L'expression $\mathbf{E} = -\mathbf{grad} V$ se réduit ici à $E = -\frac{dV}{dr}$.

En intégrant les expressions précédentes, on obtient :

— à l'extérieur : $V(r) = \frac{e}{4 \pi \epsilon_0} \frac{1}{r} + c^{ste}$, on choisit $c^{ste} = 0$

pour que $V \rightarrow 0$ quand $r \rightarrow \infty$, on a donc :

$$V_{ext}(r) = \frac{e}{4 \pi \epsilon_0 r}$$

— à l'intérieur : $V(r) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{r^2}{2r_0^3} + \text{cste}$. La constante se calcule en écrivant que $V(r)$ est continu pour $r = r_0$, soit :

$$\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_0} = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2r_0} + \text{cste}, \text{ d'où :}$$

$$\text{cste} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{3}{2r_0} \text{ et :}$$

$$V_{\text{int}}(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{2r_0} - \frac{r^2}{2r_0^3} \right)$$

I.A.3.

a) $U(r) = -eV(r)$, d'où :

$$r \leq r_0 \quad U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{2r_0} - \frac{r^2}{2r_0^3} \right)$$

$$r \geq r_0 \quad U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

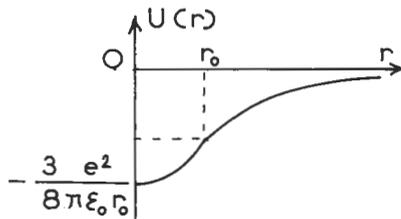


Fig. 2

b) $U(r)$ est minimum pour $r = 0$, ce qui correspond à une position d'équilibre stable.

c) Application numérique :

$$V_0 = \frac{3}{2} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_0} = 13,6 \text{ eV},$$

d'où :

$$r_0 = 1,60 \text{ \AA}.$$

On trouve ainsi le rayon de l'ion de l'ordre de l'angström. Cet ordre de grandeur, typiquement le rayon d'un atome, est consistant avec le modèle de Thomson lui-même qui, dès le départ, répartit la charge ionique dans tout le volume de l'atome. On sait, en particulier depuis les expériences de Rutherford, que la charge positive est en fait ramassée dans un volume beaucoup plus petit que le volume de l'atome. Le rayon de l'ion est de l'ordre du Fermi (10^{-15} m).

I.A.4.

a) Considérons le moment cinétique par rapport à O :

$$\mathbf{J}_0 = \mathbf{OM} \wedge m\mathbf{v}.$$

Sa dérivée, par rapport au temps, est donnée par :

$$\frac{d\mathbf{J}_0}{dt} = \mathbf{v} \wedge m\mathbf{v} + \mathbf{OM} \wedge m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\mathbf{OM} \wedge e \mathbf{E}_{int}.$$

Cette dérivée est nulle car \mathbf{E} est colinéaire à \mathbf{OM} . La trajectoire se situe dans le plan passant par O perpendiculaire au vecteur fixe \mathbf{J}_0 .

Remarque.

C'est une propriété générale des mouvements à force centrale.

I.A.4.

b) L'équation fondamentale de la dynamique :

$$m \frac{d^2 \mathbf{OM}}{dt^2} = -e \mathbf{E}_{int}$$

conduit à l'équation vectorielle :

$$\frac{d^2 \mathbf{OM}}{dt^2} = -\frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 m r_0^3} \mathbf{OM}.$$

On reconnaît l'équation d'un oscillateur spatial de pulsation ω_0 donnée par :

$$\omega_0 = \boxed{\frac{e}{(4\pi \varepsilon_0 m r_0^3)^{1/2}}}$$

En projection sur chaque axe, le mouvement est sinusoïdal de pulsation ω_0 . Compte tenu des conditions initiales, on obtient :

$$\begin{aligned} x &= x_0 \cos \omega_0 t + \frac{u_0}{\omega_0} \sin \omega_0 t \\ y &= y_0 \cos \omega_0 t + \frac{v_0}{\omega_0} \sin \omega_0 t \\ z &= 0 \end{aligned}$$

On reconnaît l'équation paramétrée d'une ellipse de centre O dans le plan xOy. Cette ellipse est inscrite dans un parallélogramme construit à partir des vecteurs $\mathbf{OM}_0(x_0, y_0)$ et :

$$\frac{1}{\omega_0} \left(\frac{d\mathbf{OM}}{dt} \right)_0 \left(\frac{u_0}{\omega_0}, \frac{v_0}{\omega_0} \right)$$

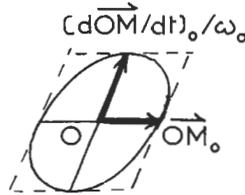


Fig. 3

Application numérique :

$$\omega_0 = \frac{4 \pi \varepsilon_0}{(e m)^{1/2}} \left(\frac{2 V_0}{3} \right)^{3/2} \quad \omega_0 = 0,787 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}.$$

I.A.5.

a) La trajectoire est réduite à un segment de droite si $\left(\frac{d\mathbf{OM}}{dt} \right)_0$ est choisi colinéaire à \mathbf{OM}_0 c'est-à-dire si $\frac{u_0}{x_0} = \frac{v_0}{y_0}$. x_0 et y_0 étant donnés, on peut choisir u_0 arbitrairement, v_0 est alors donné par $v_0 = u_0 y_0 / x_0$.

b) La condition $\left(\frac{d\mathbf{OM}}{dt} \right)_0$ perpendiculaire à \mathbf{OM}_0 est nécessaire mais non suffisante pour que la trajectoire soit un cercle. Il faut de plus que \mathbf{OM}_0 et $\frac{1}{\omega_0} \left(\frac{d\mathbf{OM}}{dt} \right)_0$ aient le même module. Il faut donc :

$$\text{ET} \quad \left\{ \begin{array}{l} u_0 x_0 + v_0 y_0 = 0 \\ x_0^2 + y_0^2 = \frac{1}{\omega_0} (u_0^2 + v_0^2) \end{array} \right.$$

x_0 et y_0 étant donnés, u_0 et v_0 s'expriment par :

$$\left\{ \begin{array}{l} u_0 = \pm \omega_0 y_0 \\ v_0 = \mp \omega_0 x_0. \end{array} \right.$$

Le choix du signe fixe le sens de parcours sur le cercle.

I.B. Effet Zeeman normal.

I.B.1. L'équation du mouvement s'écrit vectoriellement :

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e \mathbf{E}_{int} - e \mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$$

elle se projette sur les trois axes selon :

$$\boxed{\begin{array}{l} \frac{d^2x}{dt^2} = -\omega_0^2 x - \frac{eB}{m} \frac{dy}{dt} \\ \frac{d^2y}{dt^2} = -\omega_0^2 y + \frac{eB}{m} \frac{dx}{dt} \\ \frac{d^2z}{dt^2} = -\omega_0^2 z. \end{array}}$$

On constate que l'équation selon z est indépendante de B . Le mouvement selon z est donc sinusoïdal de pulsation $\omega_z = \omega_0$ comme en l'absence de champ magnétique.

I.B.2.

a) En reportant les formes proposées par l'énoncé dans les équations du mouvement, on obtient le système en a_1 et a_2 suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} (\omega^2 - \omega_0^2) a_1 - \frac{eB}{m} \omega a_2 = 0 \\ -\frac{eB}{m} \omega a_1 + (\omega^2 - \omega_0^2) a_2 = 0. \end{array} \right.$$

Ce système n'admet de solutions non nulles en a_1 et a_2 que si le déterminant est nul, soit :

$$[\omega^2 - \omega_0^2]^2 - \frac{e^2 B^2}{m^2} \omega^2 = 0,$$

ce qui conduit à l'équation bicarrée en ω :

$$\omega^4 - \left[2\omega_0^2 + \left(\frac{eB}{m} \right)^2 \right] \omega^2 + \omega_0^4 = 0.$$

b) L'équation intermédiaire peut encore s'écrire :

$$\omega^2 - \omega_0^2 = \pm \frac{eB}{m} \omega,$$

soit :

$$\omega^2 \mp \frac{eB}{m} \omega - \omega_0^2 = 0.$$

Des quatre racines :

$$\omega = \pm \frac{eB}{2m} \pm \sqrt{\omega_0^2 + \left(\frac{eB}{2m} \right)^2}$$

Nous ne gardons que les deux racines positives :

$$\omega_+ = \sqrt{\omega_0^2 + \left(\frac{eB}{2m} \right)^2} + \frac{eB}{2m}$$

$$\omega_- = \sqrt{\omega_0^2 + \left(\frac{eB}{2m} \right)^2} - \frac{eB}{2m}$$

$$\omega = \omega_+ \text{ correspond à } \omega^2 - \omega_0^2 = + \frac{eB}{m} \omega \quad \text{donc } \frac{a_1}{a_2} = +1,$$

$$\omega = \omega_- \text{ correspond à } \omega^2 - \omega_0^2 = - \frac{eB}{m} \omega \quad \text{donc } \frac{a_1}{a_2} = -1.$$

Pour $\omega = \omega_+$, le mouvement s'écrit :

$$x = a_1 \cos \omega_+ t, \quad y = a_1 \sin \omega_+ t,$$

la trajectoire est un cercle parcouru dans le sens positif avec la pulsation ω_+ .

Pour $\omega = \omega_-$, le mouvement s'écrit :

$$x = a_1 \cos \omega_- t, \quad y = -a_1 \sin \omega_- t,$$

soit encore : $x = a_1 \cos(-\omega_- t)$, $y = a_1 \sin(-\omega_- t)$, la trajectoire est un cercle parcouru dans le sens négatif avec la pulsation ω_- .

c) Au premier ordre en $\frac{eB}{m}$, on obtient $\omega_{\pm} = \omega_0 \pm \Delta\omega$

avec :

$$\Delta\omega = \frac{eB}{2m}$$

Remarque.

Ce résultat de mécanique classique est généralement connu sous le nom de Théorème de Larmor.

Application numérique :

$$\Delta\omega = 0,22 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}, \quad \frac{\Delta\omega}{\omega_0} = 0,28 \cdot 10^{-4}.$$

I.B.3. L'énoncé ne précise pas la polarisation \mathbf{u} du mouvement de l'électron.

Nous supposons que nous avons affaire à une source non polarisée en absence de champ magnétique, c'est-à-dire que les mouvements suivant Ox , Oy , Oz sont équiprobables. Lorsque le champ est appliqué, le mouvement de l'électron se répartit équitablement entre le mouvement suivant Oz et deux mouvements circulaires droits et gauches étudiés précédemment. Nous admettons alors que le phénomène observé est une simple superposition des phénomènes produits par chacun de ces trois mouvements. La formule donnée par l'énoncé permet de remarquer simplement que la polarisation de l'onde quasi plane, observée en M , peut s'obtenir en projetant le vecteur \mathbf{u} , direction du mouvement de l'électron, sur le plan d'onde correspondant, c'est-à-dire le plan perpendiculaire en M à \mathbf{OM} .

a) Si le point M est sur l'axe Ox , le mouvement selon Oz se traduit par l'observation d'une onde de pulsation ω_0 polarisée suivant Oz , alors que les deux mouvements dans le plan xOy se traduisent par l'observation de deux ondes de pulsations ω_+ et ω_- polarisées selon Oy (les deux cercles se projetant selon un segment de droite parallèle à Oy sur le plan d'onde correspondant).

b) Le même raisonnement montre que sur l'axe Oy on observe une onde de pulsation ω_0 polarisée suivant Oz et deux ondes de polarisations ω_+ et ω_- polarisées suivant Ox .

c) Si le point M est sur l'axe Oz , le mouvement selon Oz ne donnera rien d'observable. Par contre, les mouvements dans le plan xOy produiront deux ondes de pulsation ω_+ et ω_- polarisées *circulairement* de polarisations droite et gauche respectivement.

En conclusion, si l'on observe la raie d'émission ω_0 de l'atome au moyen d'un spectroscopie de résolution suffisante, on doit observer, en présence d'un champ magnétique, un triplement de cette raie pour un observateur placé perpendiculairement au champ ou un doublement pour un observateur placé dans la direction du champ.

I.C. Observation de l'effet Zeeman.

I.C.1.

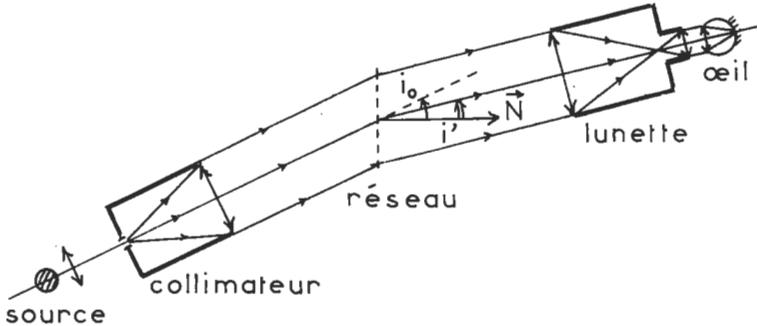


Fig. 4

Nous avons volontairement exagéré les dimensions latérales. Le plan de la figure est perpendiculaire à la fente du collimateur et aux traits du réseau. La source lumineuse éclaire la fente du collimateur. Le collimateur produit un faisceau lumineux parallèle venant recouvrir le faisceau sur un maximum de largeur (pour profiter d'un meilleur pouvoir de résolution : voir question I.C.6. b). La lumière diffractée par le réseau dans la direction i' est alors observée par l'œil à travers une lunette visant à l'infini.

I.C.2.

a)

Soit \mathbf{u}_0 et \mathbf{u}' les vecteurs unitaires définissant les directions des faisceaux incidents et diffractés. La différence de marche entre le rayon passant par B ($n + 1^{\text{ème}}$ trait du réseau) et A ($n^{\text{ème}}$ trait du réseau) vaut algébriquement $\delta = \mathbf{AB} \cdot \mathbf{u}_0 - \mathbf{AB} \cdot \mathbf{u}'$ soit $\delta = \overline{\mathbf{KB}} - \overline{\mathbf{AH}}$:

$$\delta = b (\sin i_0 - \sin i')$$

b) L'amplitude diffractée est maximale lorsque δ vaut un nombre entier de longueur d'onde :

$$b (\sin i_0 - \sin i') = p \lambda.$$

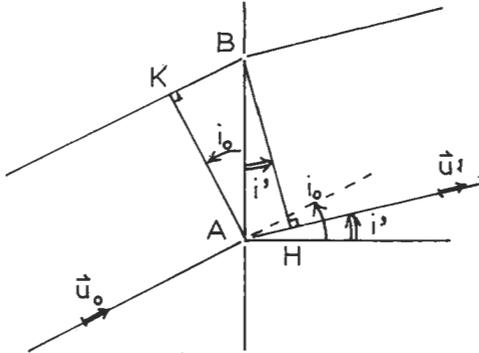


Fig. 5

c) L'entier p caractérise les différents ordres. $p = 0$ correspond à la transmission directe sans dispersion ($i_0 = i'$ ou bien $i_0 = i' + \pi$, ce qui correspond à la réflexion) ou « ordre zéro ». $p = 1, p = 2 \dots$ correspondent aux différents spectres d'ordre 1, 2, etc. pour lesquels la relation entre λ et i' est donnée précédemment.

I.C.3.

a) En différenciant la formule de dispersion précédente, on obtient, en valeurs absolues :

$$\Delta i' = \frac{p}{b \cos i'} \Delta \lambda.$$

b) Si l'on veut $i' = 0$ pour $p = 3$, il faut choisir i_0 tel que $\therefore b \sin i_0 = 3 \lambda_0$.

Application numérique :

$$\sin i_0 = 0,76 ; \quad i_0 = 49^\circ 30'.$$

c) Pour $i' = 0$, $\frac{\Delta i'}{\Delta \lambda} = \frac{p}{b}$. Il y a alors proportionnalité

directe entre i' et λ , le spectre est dit « normal ».

Application numérique :

$$\frac{\Delta i'}{\Delta \lambda} = 18 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}.$$

I.C.4.

a) L'écart de longueur d'onde $\Delta\lambda$ correspond à l'écart de pulsations $2\Delta\omega = \frac{eB}{m} = \omega_+ - \omega_-$ observé dans les conditions I.B.3.c. Compte tenu de $\omega = 2\pi c/\lambda$, on obtient :

$$2\Delta\omega = \frac{2\pi c}{\lambda_0^2} \Delta\lambda,$$

d'où :

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \frac{eB}{m}.$$

Application numérique :

$$\Delta\lambda = 0,417 \text{ \AA} = 0,0417 \text{ manomètres.}$$

b) $\Delta i' = 0,75 \cdot 10^{-4}$ rd, soit 0,27 minutes d'arc.

I.C.5.

a) Le grossissement d'une lunette est défini par :

$$G = \frac{\alpha'}{\alpha}$$

où α' et α sont les angles apparents de l'objet respectivement à travers la lunette et à l'œil nu. Ici, on doit avoir $\alpha' = 1$ minute pour $\alpha = 0,27$ minute, soit :

$$G = 3,9.$$

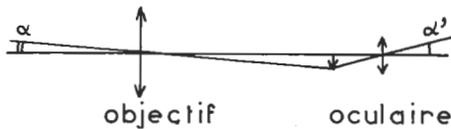


Fig. 6

L'image intermédiaire du spectre est à la fois au foyer image de l'objectif et au foyer objet de l'oculaire ; on a donc :

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = G = \frac{f_{obj}}{f_{ocu}}$$

La puissance de l'oculaire est égale à l'inverse de sa distance focale, soit :

$$P = \frac{1}{f_{ocu}} = \frac{G}{f_{obj}},$$

on obtient :

$$P = 15,5 \text{ dioptries.}$$

I.C.6.

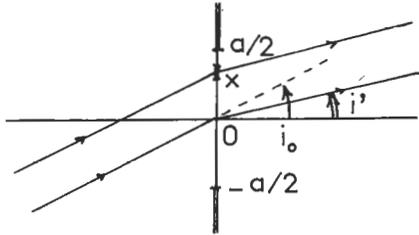


Fig. 7

a)

L'amplitude diffractée dans la direction i' s'obtient en ajoutant toutes les contributions diffractées par les tranches successives d'épaisseur dx entre les abscisses $x = -\frac{a}{2}$ et $x = +\frac{a}{2}$ correspondant aux bords de la fente.

La différence de marche entre l'onde diffractée à l'abscisse x et celle diffractée à l'abscisse O se calcule comme en I.C.2.a et vaut $\delta(x) = x(\sin i_0 - \sin i')$, ce qui correspond au déphasage $\varphi(x) = \frac{2\pi x}{\lambda} (\sin i_0 - \sin i') = 2u \frac{x}{a}$. En supposant que

l'amplitude diffractée par une tranche dx est proportionnelle à dx , l'amplitude totale est proportionnelle à l'intégral suivante :

$$\int_{-a/2}^{+a/2} e^{i\varphi(x)} dx.$$

Si l'on rapporte l'amplitude \mathcal{A} à celle, \mathcal{A}_0 , obtenue pour $i' = i_0$, on obtient :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{+a/2} e^{i\varphi(x)} dx = \mathcal{A}_0 \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{+a/2} e^{2i u x/a} dx,$$

il vient :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 \frac{\sin u}{u}.$$

D'où l'intensité :

$$I = I_0 \left| \frac{\sin u}{u} \right|^2$$

L'intensité varie en fonction de u comme l'indique la figure :

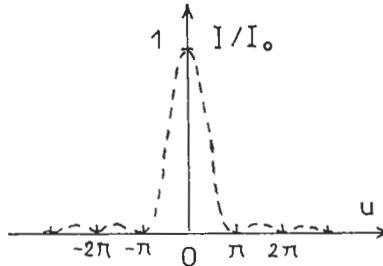


Fig. 8

La raie centrale, beaucoup plus intense, est deux fois plus large que les raies secondaires nettement moins intenses.

b) Nous supposons les traits centrés aux abscisses $x_n = nb$ avec $n = 0, 1, \dots, N-1$. Le calcul précédent se généralise de la façon suivante :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 \frac{1}{a} \sum_{n=0}^{N-1} \int_{x_n - a/2}^{x_n + a/2} \exp(2i u x/a) dx.$$

En effectuant le changement de variable $y = x - x_n$ dans chaque terme de la somme, on obtient :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 \left(\sum_{n=0}^{N-1} e^{2i n u b/a} \right) \frac{\sin u}{u} = \mathcal{A}_0 \frac{1 - e^{2i N u b/a}}{1 - e^{2i u b/a}} \frac{\sin u}{u}$$

$$I(u) = I_0 \left[\frac{\sin(N u b/a)}{\sin u b/a} \right]^2 \left[\frac{\sin u}{u} \right]^2$$

Le premier facteur est maximum et égal à 1 chaque fois que $\frac{u b}{a} = p\pi$, c'est-à-dire pour la condition $b(\sin i_0 - \sin i') = p\lambda$

déjà trouvée précédemment. Près de chaque maximum, l'intensité a l'allure de la courbe représentée sur la fig. 8 mais avec

une largeur de tache centrale beaucoup plus faible : $\frac{2\pi}{N} \frac{a}{b}$.

Les raies dans chaque ordre sont donc d'autant plus fines que le nombre de traits éclairés est grand. L'ensemble des raies est

« enveloppé » par la fonction de diffraction $\left[\frac{\sin u}{u} \right]^2$. Pour

$\frac{a}{b} \ll 1$, on obtient un très grand nombre d'ordres dans la tache centrale de diffraction. L'allure générale pour a/b petit quelconque est résumé sur la figure suivante :

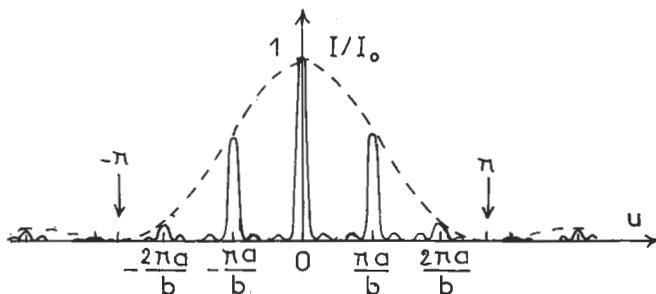


Fig. 9

Le cas particulier $a = \frac{b}{2}$ considéré par l'énoncé correspond à la situation où les ordres $p = \pm 2$ tombent exactement aux minimums de la tache de diffraction $\left(\frac{2\pi a}{b} = \pi\right)$; les ordres $p = \pm 2$ sont donc complètement éteints.

Remarque.

Le calcul précédent permet de dériver le pouvoir de résolution théorique du spectrographe à réseau. Nous convenons que deux raies spectrales de longueurs d'onde λ et $\lambda + \delta\lambda$ sont « résolues » si la distance entre les deux maximums correspondants

$\delta u = \frac{\pi a}{\lambda^2} (\sin i_0 - \sin i')$ n'est pas plus faible que la demi-

largeur d'un pic, soit : $\frac{\pi}{N} \frac{a}{b}$. On obtient :

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{Nb}{\lambda} (\sin i_0 - \sin i') = Np.$$

On a donc intérêt, pour augmenter R , à éclairer le plus grand nombre possible de traits. On pourrait aussi chercher à travailler dans les ordres élevés. En pratique, on est très vite limité par des facteurs géométriques. (On peut être aussi gêné par le recouvrement des spectres successifs).

I.C.7. Le principe général des appareils interférométriques est de travailler avec des ordres d'interférences très élevés, grâce à une séparation matérielle des rayons qui vont interférer. On n'a plus les limitations géométriques décrites précédemment

et on peut alors atteindre des pouvoirs de résolution $\frac{\lambda}{\delta\lambda}$ nettement plus élevés que dans les spectrographes à prismes ou à réseaux, allant jusqu'à $\frac{\lambda}{\delta\lambda} = 10^8$.

Les deux appareils les plus courants sont l'interféromètre de Michelson (interféromètre à deux ondes) et l'interféromètre de Fabry-Pérot (interféromètre à ondes multiples). Décrivons brièvement ces appareils :

- Dans l'interféromètre de Michelson, une lame semi-réfléchissante (la « séparatrice ») sépare les rayons venant de la source. L'interférence entre les rayons ayant subi les trajets ESM_1SR et ESM_2SR est observée au niveau du récepteur. La différence de marche peut varier grâce au déplacement d'un des deux miroirs. Actuellement, cet appareil est plutôt utilisé en spectrographe par transformée de Fourier par variation de $SM_1 - SM_2$. Les spectres des deux raies fines voisines se superposent en donnant des « battements » d'intensité. La longueur des battements est liée de façon directe à la différence des

nombre d'ondes : $\frac{1}{L} = \Delta \left(\frac{1}{\lambda} \right)$.

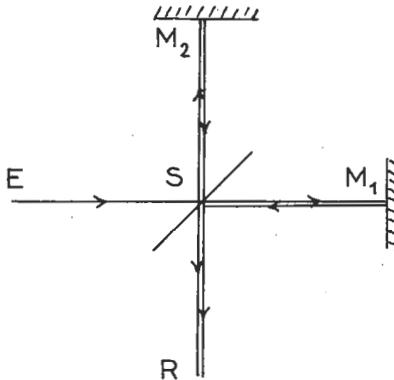


Fig. 10

• Dans l'interféromètre de Fabry-Pérot on observe, dans le plan focal d'une lentille, les interférences à l'infini obtenues par transmission de la lumière à travers deux lames transparentes L_1 et L_2 , après réflexions multiples sur les faces internes (dont le pouvoir de réflexion est élevé). La différence de marche entre rayons successifs varie grâce au déplacement relatif des lames ou plus finement en faisant varier l'indice du gaz situé entre les deux lames. Si deux raies sont suffisamment voisines et l'ordre d'interférence suffisamment élevé, elles apparaissent successivement pour le même ordre d'interférence pour les deux indices voisins et dans l'intervalle $\Delta p = 1$ de l'une d'entre elles.

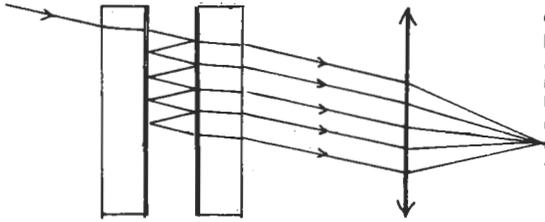


Fig. 11

II.A. Détermination de la constante d'Avogadro.

II.A.1.

a) Nous préférons refaire la figure de l'énoncé en définissant les angles algébriquement comme précédemment (en particulier i_0).

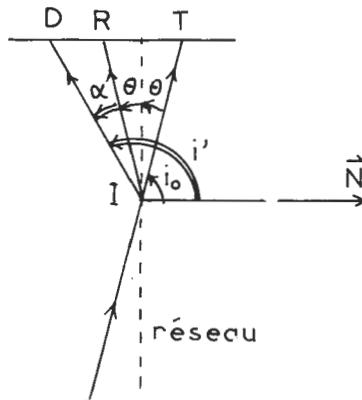


Fig. 12

On voit que $i_0 = \frac{\pi}{2} - \vartheta$ et $i' = \frac{\pi}{2} + \vartheta + \alpha$ algébrique-

ment. La relation de dispersion pour $p = 1$ s'écrit alors :

$$b [\cos \vartheta - \cos (\vartheta + \alpha)] = \lambda$$

pour ϑ et $\vartheta + \alpha$ petits, nous développons au second ordre :

$$\frac{b}{2} [(\vartheta + \alpha)^2 - \vartheta^2] = \frac{b}{2} (2\vartheta + \alpha)\alpha = \lambda.$$

Faisant apparaître l'angle $\Delta = 2\vartheta + \alpha$ entre IT et ID, nous obtenons :

$$\frac{b}{2} \alpha \Delta = \lambda$$

b) *Application numérique :*

$$\Delta = 19,25 \cdot 10^{-3} \text{ rd}; \quad \alpha = 9,60 \cdot 10^{-3} \text{ rd}$$

d'où :

$$\lambda = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m.}$$

II.A.2.

a) La recombinaison des ondes diffusées par les différents atomes placés régulièrement dans le cristal donne lieu à un phénomène de diffusion sélective ou « diffraction ». Tout comme en I.C.2.a, la différence de marche δ entre les ondes diffractées par deux atomes A et B quelconques du cristal est donnée par :

$$\delta = \mathbf{AB} (\mathbf{u}_0 - \mathbf{u}')$$

où \mathbf{u}_0 et \mathbf{u}' sont les vecteurs unitaires définissant les directions incidentes et diffractées.

Cherchons d'abord comment sont situés les atomes qui conduisent à une différence de marche nulle. Ils sont tels que $\mathbf{AB} (\mathbf{u}_0 - \mathbf{u}') = 0$. Si on exclut le cas $\mathbf{u}_0 = \mathbf{u}'$ qui correspond au faisceau transmis, ces atomes sont situés dans un même plan perpendiculaire à $\mathbf{u}_0 - \mathbf{u}'$ sur lequel l'onde est « réfléchie ». L'ensemble du cristal peut être décrit comme un ensemble de plans parallèles à celui-ci. Pour que l'onde diffractée dans la direction \mathbf{u}' soit maximum, il suffit que les ondes réfléchies sur deux plans réticulaires parallèles successifs soient en place (cela assure la mise en place pour tous les plans), on obtient :

$$\mathbf{AC} (\mathbf{u}_0 - \mathbf{u}') = p\lambda$$

où A et C sont des atomes de deux plans différents. Remarquons que :

$AC \cdot u_0 - AC \cdot u' = AA' \cdot u_0 - AA' \cdot u' = \overline{HA'} + \overline{A'K} = 2d \sin \theta$,
 on obtient :

$$2d \sin \theta = p\lambda$$

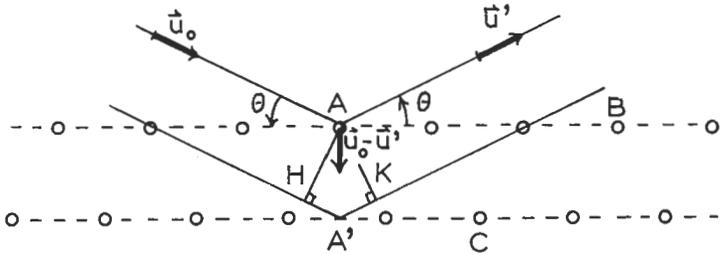


Fig. 13

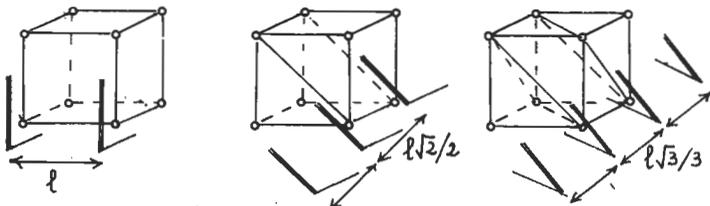


Fig. 14

Dans l'ordre de distances inter-réticulaires décroissantes, on trouve :

- la famille des plans contenant les faces opposées des cubes élémentaires successifs, la distance inter-réticulaire vaut l côté du cube ;
- la famille des plans perpendiculaires à une diagonale d'une face du cube élémentaire, la distance inter-réticulaire vaut la moitié de la diagonale d'une face, soit $l \frac{\sqrt{2}}{2}$;
- la famille des plans perpendiculaires à une diagonale principale du cube élémentaire, la distance inter-réticulaire vaut le tiers de la diagonale du cube, soit $l \frac{\sqrt{3}}{3}$.

Remarque.

Précédemment, nous ne prétendons pas démontrer que ces familles de plans sont bien celles de distances inter-réticulaires

les plus grandes. Dans le cadre de la théorie de la cristallographie, on caractérise une famille de plans par trois nombres entiers (h, k, l), les indices de « Miller ». Le plan de la famille le plus rapproché de celui passant par l'origine coupe les vecteurs de base du réseau $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ en $\frac{\mathbf{a}}{h}, \frac{\mathbf{b}}{k}, \frac{\mathbf{c}}{l}$. La distance inter-réticulaire vaut donc :

$$d_{h, k, l} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2}$$

Dans le cas du réseau cubique simple où $a = b = c = 1$, on a :

$$d_{h, k, l} = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

On peut alors démontrer que les distances les plus grandes correspondent successivement aux plans :

(1, 0, 0) ($d = 1$); (1, 1, 0) ($d = 1/\sqrt{2}$); (1, 1, 1) ($d = 1/\sqrt{3}$).

c) Application numérique : On trouve :

$$\sin \theta_1 = 0,245476, \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta_2 = 0,245552, \frac{\sqrt{3}}{3} \sin \theta_3 = 0,245550.$$

Compte tenu du nombre de chiffres significatifs donnés pour $\theta_1, \theta_2, \theta_3$, on peut raisonnablement admettre que ces trois nombres

sont égaux à 0,2455, ce qui donne pour $l : l = \frac{\lambda}{2 \times 0,2455}$, soit :
 $l = 3,136 \text{ \AA}$.

d) Le volume de N cubes élémentaires de NaCl, soit Nl^3 , correspond à $\frac{1}{2} (A_{\text{Na}} + A_{\text{Cl}})/\mu$ où A_{Na} et A_{Cl} , soit les masses atomiques du sodium et du chlore respectivement. On en déduit :

$N = \frac{1}{2} (A_{\text{Na}} + A_{\text{Cl}})/(\mu l^3)$, soit $N = 6,017 \cdot 10^{23}$ (la différence relative avec la valeur exacte est de l'ordre du millième).

II.B. Détermination de la charge élémentaire et de la constante de Boltzmann.

II.B.1. La charge déposée vaut It , or il s'est déposé m/A moles de charge Ne . On a donc $It = N \frac{m e}{A}$ d'où $e = \frac{It A}{N m}$; on trouve $e = 1,603 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

II.B.2. On a ici exactement 1 000 moles d'oxygène, on a donc :

$$R = \frac{p V}{1\,000\ T}, \text{ or } p = h \rho g, \text{ d'où : } R = \frac{h \rho g V}{1\,000\ T}; \text{ on trouve}$$

$$R = 8,314\ \text{J}, \text{ d'où : } k = \frac{R}{N} = 1,38\ 10^{-23}\ \text{J}.$$

II.C. Détermination de la constante de Planck.

II.C.1.

a) Pour l'électron $W = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$; avant le choc $W_0 = m c^2$.

b) Pour les photons $E = p c$; $E' = p' c$, où p et p' sont les modules de \mathbf{p} et \mathbf{p}' .

c) La conservation de la quantité de mouvement s'écrit :

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}' + \mathbf{p}_e,$$

la conservation de l'énergie s'écrit :

$$E + W_0 = E' + W.$$

d) De la conservation de la quantité de mouvement, on obtient :

$$p_e^2 = p^2 + p'^2 - 2 p p' \cos \varphi$$

d'où :

$$W^2 = m^2 c^4 + E^2 + E'^2 - 2 E E' \cos \varphi.$$

En reportant dans la conservation de l'énergie, on obtient :

$$(E - E' + m c^2)^2 = m^2 c^4 + E^2 + E'^2 - 2 E E' \cos \varphi,$$

d'où la relation entre E et E' :

$$m c^2 (E - E') = E E' (1 - \cos \varphi)$$

qui permet de calculer E' :

$$E' = \frac{m c^2 E}{E (1 - \cos \varphi) + m c^2}.$$

e) Compte tenu de $E = p c = h c / \lambda$, $E' = h c / \lambda'$, il vient :

$$\boxed{\lambda' - \lambda = \frac{h}{m c} (1 - \cos \varphi)}$$

f) Application numérique : Pour :

$$\varphi = \frac{\pi}{2}, \frac{h}{m} = (\lambda' - \lambda) c,$$

ici, $\lambda' - \lambda = 2,42$ picomètres, d'où $\frac{h}{m} = 7,26 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $h = 6,61 \cdot 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

g) Par définition :

$$T = W - W_0, \text{ donc, } T = E - E' = hc \frac{\lambda' - \lambda}{\lambda \lambda'}; \text{ pour } \varphi = W \frac{\pi}{2},$$

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc}, \text{ donc, } T = \frac{h^2}{m \lambda \lambda'}; \text{ on trouve : } T = 5,91 \text{ keV.}$$

Compte tenu de ce que $mc^2 = 512 \text{ keV}$, on constate que l'électron émis est non relativiste.

$$\text{Compte tenu de ce que } \varphi = \frac{\pi}{2}, \text{ on obtient } \cos \theta = \frac{p}{p_e}$$

or, puisque l'électron émis est non relativiste,

$$p_e \approx \sqrt{2mT} = h \sqrt{\frac{2}{\lambda \lambda'}}$$

d'où :

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{\lambda'}{2\lambda}}$$

on trouve : $\theta = 42^\circ$.

Remarque.

La constatation que l'électron émis est non relativiste laisse à penser que l'on aurait pu traiter l'effet Compton « classiquement » (tout comme l'énoncé traite d'ailleurs une autre réaction nucléaire en III.B.2.). Il est intéressant de voir ce que donne le traitement classique de l'effet Compton. Dans ces conditions,

les équations s'écrivent : $\mathbf{p} = \mathbf{p}' + \mathbf{p}_e$, $h\nu = h\nu' + \frac{p_e^2}{2m}$, d'où

$$(\nu - \nu') = \frac{h}{2mc^2} (\nu^2 + \nu'^2 - 2\nu\nu' \cos \varphi) \text{ et :}$$

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc} \left[(1 - \cos \varphi) + \frac{1}{2} \frac{[\lambda' - \lambda]^2}{\lambda \lambda'} \right]$$

On voit que l'on retrouve la formule relativiste à condition de supposer $\lambda' - \lambda \ll \lambda$. Si la longueur d'onde du rayonnement incident est grande devant la longueur d'onde Comp-

ton $\left(\lambda_c = \frac{h}{m c} \right)$, cette condition sera effectivement réalisée quel que soit l'angle φ . C'est le cas des rayons X.

II.C.2. $E = hc/\lambda$ soit pour $\lambda = 21,35 \text{ pm}$ $E = 58 \text{ keV}$. En II.C.1., on considère les électrons de la cible comme libres et immobiles, cela veut dire que l'on peut négliger leur énergie de liaison (de l'ordre de quelques eV) ainsi que leur énergie cinétique (encore plus faible) devant 58 keV.

III.A. Détermination de la masse du neutron.

III.A.1. Etant donné que le neutron et le proton sont pratiquement au repos, la conservation de la quantité de mouvement entraîne que la quantité de mouvement p_{ph} du photon émis est égale et opposée à celle p_D du noyau de deutérium. On a donc, en module,

$$p_D = p_{ph} = \frac{h\nu}{c}.$$

On remarque que $p_D c$, qui vaut 2,22 MeV, est très inférieur à $M_D c^2$ (de l'ordre de $2 u$, soit environ 2000 MeV). Le noyau de deutérium est donc non relativiste et son énergie cinétique est donnée par :

$$T = \frac{p_D^2}{2 M_D} = \frac{(h\nu)^2}{2 M_D c^2}.$$

En remarquant que $\frac{h\nu}{c^2}$ vaut $\frac{2,223}{931,50} = 2,3864 \cdot 10^{-3}$ unités atomiques, on en déduit :

$$\frac{T}{c^2} = 1,4 \cdot 10^{-6} u.$$

III.A.2. La conservation de l'énergie s'écrit :

$$(M_n + M_p) c^2 = M_D c^2 + T + h\nu,$$

on obtient :

$$M_n = M_D - M_p + (T + h\nu)/c^2.$$

On remarque que la différence des masses des *noyaux* de deutérium et d'hydrogène $M_D - M_p$ est égale à la différence des masses des *atomes*, puisque chaque atome a un électron, on en déduit : $M_D - M_p = 2,014100 - 1,007827 = 1,006273 u$ d'où, puisque :

$$(T + h\nu)/c^2 = 2,3878 \cdot 10^{-3} u$$

$$M_n = 1,00866 u.$$

Pour justifier la correspondance entre l'unité de masse atomique et les électrons-volts, nous remarquons que cette unité correspond à l'énergie de la masse de l'atome d'hydrogène, soit $M_{\text{H}}c^2/e$ en électron-volts, or, puisque N atomes d'hydrogène, soit un atome-gramme, pèsent 10^{-3} kg, 1 u correspond à $10^{-3}c^2/(eN)$ c'est-à-dire environ 930 MeV.

Remarque.

Il y a lieu de bien préciser que l'on ne confond pas les masses des atomes et les masses des ions. En effet, ici, on tient compte de 5 à 6 chiffres significatifs sur les masses exprimées en unités de masse atomique. Or, dans cette unité, la masse de l'électron vaut 0,000550 u . Si les masses des atomes d'hydrogène et de deutérium valent respectivement 1,007827 u et 2,01410 u , les masses des noyaux correspondants valent 1,007277 u et 2,01300 u .

III.B. *Seuil d'une réaction nucléaire.*

III.B.1.

a) Le référentiel d'inertie R_1 est le référentiel dans lequel le centre de masse des noyaux de lithium et d'hydrogène qui vont entrer en collision, est immobile.

Remarque.

La définition la plus générale de R_1 (utilisable en relativité) est le référentiel dans lequel la quantité de mouvement totale est nulle.

b) R_1 se déplace par rapport à R_L avec la vitesse du centre de masse des deux particules soit :

$$\mathbf{u}_1 = \frac{m_1 \mathbf{V}_1 + m_2 \mathbf{V}_2}{m_1 + m_2}, \text{ ici } \mathbf{V}_1 = \mathbf{v}_0 \text{ et } \mathbf{V}_2 = 0,$$

donc :

$$\mathbf{u}_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{v}_0.$$

c) Les vitesses des particules incidentes sont données, dans R_1 , par la composition des vitesses :

$$\mathbf{V}'_1 = \mathbf{V}_1 - \mathbf{u}_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{v}_0; \quad \mathbf{V}'_2 = \mathbf{V}_2 - \mathbf{u}_1 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{v}_0.$$

$$d) T' = \frac{1}{2} m_1 V_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 V_2'^2 = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} v_0^2.$$

Remarque.

On reconnaît l'expression $T' = \frac{1}{2} \mu v^2$, où μ est la masse

réduite des deux particules $\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)$ et $\mathbf{v}_r = \mathbf{V}_1 - \mathbf{V}_2$ la vitesse relative, ici égale à \mathbf{v}_0 .

L'énergie cinétique des atomes d'hydrogène dans R_1 était donnée par $T_1 = \frac{1}{2} m_1 v_0^2$, il vient :

$$T' = \frac{m_2}{m_1 + m_2} T_1.$$

e) Lorsque T_1 est égal à S , les particules issues de la réaction sont juste créées, au repos, dans R_1 . La conservation de l'énergie dans R_1 s'écrit alors :

$$T' + (m_1 + m_2) c^2 = (m_3 + m_4) c^2,$$

soit :

$$\frac{m_2}{m_1 + m_2} S = (m_3 + m_4 - m_1 - m_2) c^2 = Q.$$

Compte tenu de la valeur de S donnée par l'énoncé, on trouve que $m_3 + m_4 - m_1 - m_2$ vaut $0,001776 u$. Si l'on remarque que la différence $\Delta m = m_3 + m_4 - m_1 - m_2$ qui fait apparaître les masses des *noyaux* et égale à celle faisant apparaître les masses des *atomes* correspondant (puisque le bilan électronique est alors nul), on en déduit la masse de l'atome de béryllium : $7,01695 u$.

f) Puisque pour $T_1 = S$, les particules issues de la réaction sont au repos dans R_1 , on a :

$$\mathbf{V}_3 = \mathbf{V}_4 = \mathbf{u}_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{v}_0.$$

III.B.2.

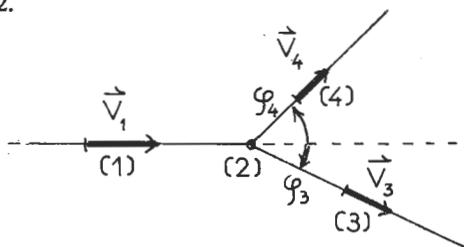


Fig. 15

a) Conservation de la quantité de mouvement :

$$m_1 V_1 = m_4 V_4 \cos \varphi_4 + m_3 V_3 \cos \varphi_3$$

$$0 = m_4 V_4 \sin \varphi_4 + m_3 V_3 \sin \varphi_3.$$

Conservation de l'énergie :

$$T_1 + (m_1 + m_2) c^2 = T_3 + T_4 + (m_3 + m_4) c^2,$$

soit encore en posant :

$$Q = (m_3 + m_4 - m_1 - m_2) c^2$$

$$T_1 = T_3 + T_4 + Q.$$

b) L'élimination de φ_4 donne :

$$m_4^2 V_4^2 = m_1^2 V_1^2 + m_3^2 V_3^2 - 2 m_1 m_3 V_1 V_3 \cos \varphi_3,$$

soit encore :

$$m_4 T_4 = m_1 T_1 + m_3 T_3 - 2 \sqrt{m_1 m_3} \sqrt{T_1 T_3} \cos \varphi_3$$

en reportant T_4 dans la conservation de l'énergie, il vient :

$$\boxed{(m_3 + m_4) T_3 + 2 \sqrt{m_1 m_3} \sqrt{T_1 T_3} \cos \varphi_3 - (m_4 - m_1) T_1 + m_4 Q = 0.}$$

Excepté dans l'expression de Q , il est suffisant de prendre $m_1 = m_3 = 1 u$, $m_2 = m_4 = 7 u$. Il vient alors :

$$8 T_3 - 2 \sqrt{T_1} \cos \varphi_3 \sqrt{T_3} - 6 T_1 + 7 Q = 0.$$

Remarque.

Le discriminant simplifié de cette équation en $\sqrt{T_3}$ vaut :

$$\Delta' = T_1 \cos^2 \varphi_3 + 8 (6 T_1 - 7 Q) = T_1 (48 + \cos^2 \varphi_3) - 56 Q.$$

On remarque que pour $\varphi_3 = 0$, il n'y a de solution que pour

$$T_1 \geq \frac{56}{49} Q = \frac{8}{7} Q, \text{ on retrouve le seuil déjà terminé en}$$

III.B.1. e.

c) Lorsque $T_1 = 1,9$ MeV, l'équation s'écrit numériquement, toutes les énergies étant exprimées en MeV :

$$T_3 - 0,345 \cos \varphi_3 \sqrt{T_3} + 0,0159 = 0,$$

le discriminant vaut :

$$\Delta = 0,119 \cos^2 \varphi_3 - 0,0636$$

pour $\varphi_3 = 0$ $\Delta = 0,0554$ et les valeurs possibles de T_3 sont :

$$\sqrt{T_3} = \frac{0,345 \pm 0,235}{2} \text{ soit pour } T_3 : 0,084 \text{ et } 0,003 \text{ MeV.}$$

La valeur maximale de φ_3 s'obtient en écrivant $\Delta = 0$, il vient :

$$\cos \varphi_3 = \sqrt{\frac{0,0636}{0,119}} = 0,731 \text{ soit } \varphi_3 = 43^\circ,$$

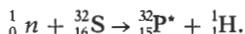
la valeur correspondante de T_3 vaut :

$$T_{03} = (0,1725 \cos \varphi_{03})^2 = 0,0159 \text{ MeV.}$$

III.C. Cinétique d'une réaction nucléaire.

III.C.1.

a) La particule émise est un proton ${}^1_1\text{H}$ et la réaction s'écrit :



b) Le phosphore se désintègre en soufre ${}^{32}_{16}\text{S}$ selon la réaction :



la particule $\bar{\nu}$ est un antineutrino.

Remarque.

L'antineutrino est l'antiparticule associée au neutrino. Sa présence est ici nécessaire pour assurer la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement mais aussi la conservation du nombre leptonique. Nous rappelons que, tout comme la charge électrique totale, certaines autres quantités tels le « nombre baryonique » (B) et le « nombre leptonique » (E) doivent être conservés lors d'une réaction entre particules. Le nombre baryonique compte le nombre de « baryons » c'est-à-dire le nombre de particules lourdes constituant du noyau, protons et neutrons ; $B = +1$ pour le proton et le neutron, $B = -1$ pour les antiparticules correspondantes. Le nombre leptonique compte le nombre de « leptons » c'est-à-dire le nombre de particules légères, électrons et neutrinos ; $E = +1$ pour l'électron et le neutrino, $E = -1$ pour l'antiélectron (ou électron positif e^+) et l'antineutrino. Dans la radioactivité β^- évoquée précédemment, l'émission d'un électron doit nécessairement s'accompagner de l'émission d'un antineutrino pour assurer $E = 0$ comme au premier membre.

III.C.2.

a) dn et N étant des nombres sans dimension, l'équation « aux dimensions » de σ se réduit à $[\sigma] = t^{-1} [\varphi]^{-1}$ où $[\varphi]$ a les dimensions d'un flux, soit $[\varphi] = L^{-2} t^{-1}$; on en déduit $[\sigma] = L^2$ σ a donc bien les dimensions d'une aire.

b) Si la réaction de désintégration se produisait seule, il disparaîtrait $\frac{dn_2}{dt} = -\lambda n_2$ noyaux de phosphore par unité de temps, λ étant la constante radioactive liée à la période τ (temps au bout duquel n_2 aurait diminué de moitié) par la relation :

$$\tau = \frac{\text{Log } 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}.$$

En fait, à cause de la première réaction, il se crée $\sigma n_1 \Phi$ noyaux de phosphore par unité de temps, on a donc globalement :

$$\frac{dn_2}{dt} = -\lambda n_2 + \sigma n_1 \Phi.$$

Chaque atome de phosphore désintégré donne un atome de soufre et chaque atome de soufre bombardé donne un atome

de phosphore, donc $\frac{dn_1}{dt} = -\frac{dn_2}{dt}$, soit $\frac{d}{dt} (n_1 + n_2) = 0$, donc,

compte tenu de la condition initiale :

$$n_1 + n_2 = n_0$$

d'où l'équation en n_1 seul :

$$\frac{dn_1}{dt} + (\lambda + \sigma \Phi) n_1 = \lambda n_0$$

une solution particulière de l'équation avec second membre est :

$$n_1 = \frac{\lambda}{\lambda + \sigma \Phi} n_0.$$

En ajoutant la solution générale de l'équation sans second membre, on obtient :

$$n_1 = \frac{\lambda}{\lambda + \sigma \Phi} n_0 + a e^{-(\lambda + \sigma \Phi) t}$$

a se détermine en écrivant que $n_1 = n_0$ pour $t = 0$, soit :

$$\begin{aligned} n_1 &= n_0 \frac{\lambda + \sigma \Phi e^{-(\lambda + \sigma \Phi) t}}{\lambda + \sigma \Phi} \\ n_2 &= n_0 \sigma \Phi \frac{1 - e^{-(\lambda + \sigma \Phi) t}}{\lambda + \sigma \Phi}. \end{aligned}$$

et :

Remarque.

Notons que le nombre d'atomes radioactifs créés augmente de moins en moins vite avec le temps.

III.C.3.

a) L'activité A vaut $A = \lambda n$ où λ est la constante radioactive et n le nombre d'atomes radioactifs. Ici :

$$\lambda = \frac{\text{Log } 2}{\tau_0} = 1,38 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1},$$

1 g de ${}^{226}_{86}\text{Ra}$ contient $\frac{6,017 \cdot 10^{23}}{226} = 2,66 \cdot 10^{21}$ atomes, on en déduit :

$$A = 3,67 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}.$$

Un curie correspond donc à $3,67 \cdot 10^{10}$ désintégrations par seconde.

b) Le volume du disque est de $\frac{\pi d^2 e}{4} = 1,414 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3,$

ce qui correspond à 2,828 grammes donc à :

$$n_0 = \frac{6,017 \cdot 10^{23}}{32} \times 2,828 = 5,32 \cdot 10^{22} \text{ atomes de soufre.}$$

On remarque que :

$$\sigma \Phi = 1,12 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1} \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{\text{Log } 2}{\tau} = 5,61 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

donc, $\sigma \Phi \ll \lambda$ et l'activité de la source après un temps t d'irradiation, est donnée par :

$$A = \lambda n_2 = n_0 \sigma \Phi (1 - e^{-\lambda t})$$

si l'on remarque que λt est faible, $A \sim n_0 \sigma \Phi \lambda t$ soit $A = 24 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ou $6,5 \mu$ curie.

R. JULLIEN et A.-M. QUITTET.

C.A.P.E.S.

SESSION DE 1982 OPTION PHYSIQUE ET CHIMIE

COMPOSITION DE CHIME

(Durée : 4 heures)

Le thème adopté pour ce sujet étant très vaste, les candidats auront tout intérêt à répondre avec précision et concision aux questions posées.

Les calculs numériques seront effectués avec une précision raisonnable. Les échelles indiquées dans le texte seront respectées.

DONNÉES NUMÉRIQUES

I. Rayons ioniques de quelques ions (en Å) :

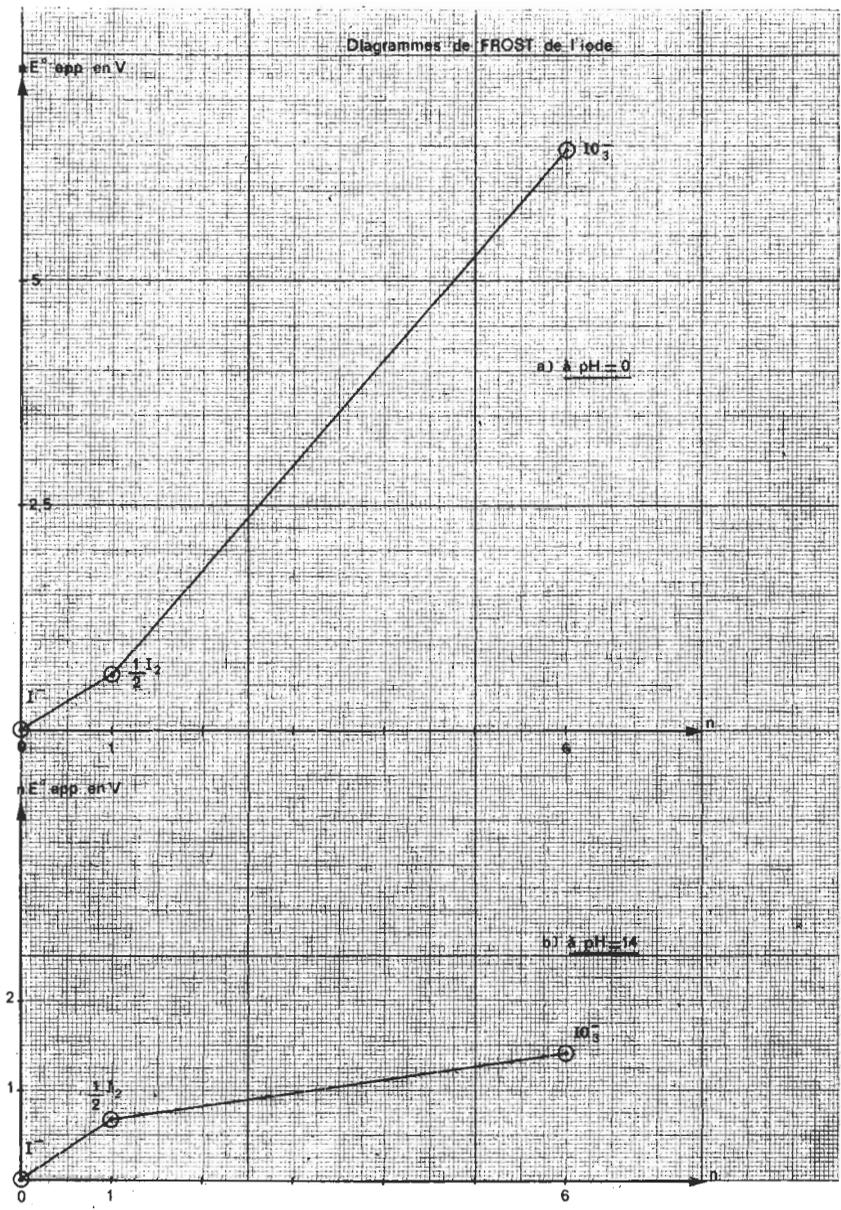
Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
0,60	0,98	1,33	1,48	1,69	1,33	1,81	1,95	2,16

II. CONSTANTE D'ACIDITÉ (pK_a) :

$$\text{HClO} / \text{ClO}^- : \text{pK}_a = 7,5.$$

III. POTENTIELS NORMAUX DE QUELQUES COUPLES REDOX EN SOLUTION AQUEUSE A 298 K (s : solide; g : gaz; l : liquide; sol : solution) :

Élément	Couple	E° (en V)	Élément	Couple	E° (en V)	
<i>Azote</i>	N ₂ (g) / NH ₃ (sol)	0,09	<i>Manganèse</i>	MnO ₄ ⁻ / Mn ²⁺	1,51	
<i>Chlore</i>	HClO / Cl ⁻	1,50	<i>Mercur</i>	Hg ₂ ²⁺ / Hg (l)	0,79	
	ClO ₃ ⁻ / Cl ⁻	1,45		<i>Or</i>	Au ³⁺ / Au (s)	1,50
	Cl ₂ (sol) / Cl ⁻	1,39			<i>Oxygène</i>	H ₂ O ₂ (sol) / H ₂ O
<i>Cobalt</i>	Co ³⁺ / Co ²⁺	1,84		O ₂ (g) / H ₂ O	1,23	
	Co ³⁺ / Co (s)	- 0,28		Os (g) / H ₂ O ₂ (sol)	0,68	
<i>Cuivre</i>	Cu ²⁺ / Cu (s)	0,34	<i>Sodium</i>	Na ⁺ / Na (s)	- 2,71	
<i>Fer</i>	Fe ³⁺ / Fe ²⁺	0,77	<i>Soufre</i>	S ₂ O ₈ ²⁻ / S (s)	0,50	
<i>Fluor</i>	F ₂ (g) / F ⁻	2,87			SO ₂ (sol) / S ₂ O ₃ ²⁻	0,40
					SO ₄ ²⁻ / SO ₂ (sol)	0,17
<i>Iode</i>	IO ₃ ⁻ / I ₂ (sol)	1,17			S (s) / H ₂ S (sol)	0,14
	I ₂ (sol) / I ⁻	0,62		S ₄ O ₆ ²⁻ / S ₂ O ₃ ²⁻	0,08	
			<i>Zinc</i>	Zn ²⁺ / Zn (s)	- 0,76	



IV. ENTHALPIES MOLAIRES STANDARD ET ENTROPIES MOLAIRES STANDARD A 298 K POUR QUELQUES ESPÈCES CHIMIQUES.

Les conventions de zéro sont les conventions habituelles :

$\Delta H_f^\circ = 0$ pour un corps simple dans son état le plus stable.

$S = 0$ à $T = 0$ K.

On supposera ces grandeurs indépendantes de la température dans toutes les applications.

Composé	État	ΔH_f° (en kJ.mol ⁻¹)	S° (en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Cl ₂	gaz	0	222,75
CO.....	gaz	- 110,44	197,71
CO ₂	gaz	- 393,13	213,18
Fe.....	solide	0	27,13
FeO.....	solide	- 266,27	53,92
Fe ₂ O ₃	solide	- 821,37	89,87
Fe ₃ O ₄	solide	- 1 119,82	146,30
H ₂	gaz	0	130,46
HCl.....	gaz	- 92,21	186,51
H ₂ O.....	gaz	- 241,60	188,56
O ₂	gaz	0	204,82

V. CONSTANTES DIVERSES.

Constante d'Avogadro : $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31$ J.K⁻¹.mol⁻¹.

1 faraday (F) = 96 500 coulombs.

$\frac{RT}{F}$

La quantité $\frac{RT}{F} \cdot \ln$ sera prise égale à 0,06 lg à 298 K (ln : logarithme népérien ; lg : logarithme décimal).

A. L'OXYDOREDUCTION
EN SOLUTION AQUEUSE (sur 17 points)

I. GÉNÉRALITÉS.

1. Définitions.

Définir et illustrer à l'aide d'exemples chacun des termes suivants :

- Oxydant et réducteur ;
- Couple redox et demi-équation redox ;
- Equation d'oxydoréduction ;
- Dismutation et médiamutation (ou amphotérisation redox).

2. Les potentiels redox.

a) On associe, par l'intermédiaire d'un millivoltmètre et d'un pont salin :

- une lame de cuivre plongeant dans une solution 0,1 M de sulfate de cuivre (II);
- une lame de zinc plongeant dans une solution 0,1 M de sulfate de zinc (II).

Quelle est la polarité de la pile ainsi constituée? Quelle est la réaction chimique qui a lieu quand la pile débite? A quelle grandeur thermodynamique peut-on relier la force électromotrice de cette pile? Quelle est l'expression, dans le cas le plus général, de la force électromotrice de cette pile?

b) Exprimer le potentiel de la lame de cuivre plongeant dans la solution de cuivre (II).

c) Généraliser au cas d'un couple redox quelconque. Qu'appelle-t-on potentiel normal du couple redox?

d) L'origine habituelle des potentiels redox est le potentiel de l'électrode normale à hydrogène (ENH). Décrire cette électrode.

e) Calculer le potentiel normal du couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}(s)$ connaissant les potentiels normaux des couples $\text{Co}^{2+}/\text{Co}(s)$ et $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$.

3. Quelques types d'électrodes.

a) On plonge un fil de platine dans une solution obtenue en mélangeant, dans 1 litre d'eau, 0,1 mole de sulfate de fer (II) et 0,05 mole de sulfate de fer (III). Calculer, à partir des données, le potentiel de cette électrode.

En réalité, la valeur trouvée est sensiblement différente. Pourquoi?

b) Une électrode de référence usuelle est l'électrode au calomel constituée par la chaîne :



Exprimer son potentiel en fonction de la concentration en ions chlorure et de toute(s) constante(s) que vous jugerez nécessaires.

II. UTILISATION DES PILES A LA DÉTERMINATION DE QUELQUES GRANDEURS.

1. Dosages redox.

On veut doser une solution de fer (II) à l'aide d'une solution 0,02 M de permanganate de potassium. On prélève 20 cm³ de la solution de fer (II) et on lui ajoute 100 cm³ d'acide sulfurique molaire.

a) Ecrire l'équation d'oxydoréduction intervenant dans ce dosage.

b) Comment mettre en évidence la fin de la réaction?

c) On peut suivre le dosage en déterminant, par rapport à l'électrode au calomel saturée, le potentiel d'une électrode de platine plongeant dans la solution.

Dans les conditions de l'expérience, $E_{\text{calomel}} = 0,244$ volt.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau ci-après, où v est le volume en cm³ de permanganate ajouté et E le potentiel de l'électrode de platine, en millivolt.

v	0	1	2	3	5	7	9	11	13
E.....	340	360	375	385	404	417	426	432	444
v	15	17	18	19	20	21	22	23	24
E.....	455	470	479	490	510	1 002	1 090	1 118	1 135
v	26	29	32	35	38	41	44		
E.....	1 150	1 161	1 166	1 170	1 175	1 181	1 186		

α) Pourquoi le potentiel est-il défini pour $v = 0$?

β) Tracer la courbe $E = f(v)$; en déduire la molarité de la solution de fer(II). On prendra pour échelle : 1 cm pour 2 cm³ en abscisses et 1 cm pour 50 millivolts en ordonnées ;

γ) Déterminer, à l'aide de la courbe, et en justifiant la méthode utilisée, le potentiel normal du couple Fe(III)/Fe(II) dans les conditions expérimentales présentes ;

δ) Pourquoi est-il impossible, à partir de la courbe, de vérifier la valeur donnée au début de l'énoncé pour le potentiel normal du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$?

ε) Quelle devrait être la valeur du potentiel au point d'équivalence ? Justifier votre réponse.

d) Dans certains dosages, il est possible d'utiliser un indicateur redox.

Définir ce terme. Citer un indicateur redox utilisable dans les dosages des ions du fer.

2. Thermodynamique d'une pile.

La pile de Clark correspond au schéma suivant :

$\text{Zn} | \text{ZnSO}_4$ en solution saturée $||$ Hg_2SO_4 en solution saturée $|$ Hg liquide

a) Quelle est la réaction chimique qui intervient dans cette pile ?

b) Exprimer, en fonction de la force électromotrice standard E^0 de la pile et de sa variation en fonction de la température $\partial E^0/\partial T$, les variations d'entropie, d'enthalpie libre et d'enthalpie standard correspondants à la réaction précédente.

c) Une série de mesures de E^0 en fonction de la température a conduit aux résultats suivants :

$$E^0 \text{ à } 298 \text{ K} = 1,454 \text{ V}; \quad \partial E^0/\partial T = -5,5 \cdot 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}.$$

En déduire les valeurs de ΔG^0 (298 K), de ΔS^0 et de ΔH^0 (298 K) pour cette réaction.

B. EXEMPLES D'OXYDANTS

ET DE REDUCTEURS EN SOLUTION AQUEUSE (sur 22 points)

I. L'EAU DE CHLORE.

1. Composition.

a) Ecrire les équilibres chimiques intervenant lors de la mise en solution aqueuse du chlore.

b) Qu'appelle-t-on « eau de Javel » ? Comment peut-on l'obtenir à partir de l'eau de chlore ?

2. Propriétés de l'eau de chlore.

Décrire l'action de l'eau de chlore sur :

- a) Le sulfate de fer (II).
- b) L'ammoniac en solution aqueuse.
- c) L'iode en solution aqueuse.
- d) Le dioxyde de soufre.
- e) Le fluorure de sodium.
- f) L'or.

3. Diagramme potentiel-pH.

a) Donner l'allure du diagramme potentiel-pH du chlore en solution aqueuse ; définir les domaines de prédominance des différentes espèces chimiques.

b) Déterminer les valeurs des pentes des différentes droites du diagramme ; donner une valeur approximative des coordonnées de quelques points remarquables.

c) En déduire la nature de l'espèce oxydante dans la solution de chlore dans l'eau en fonction du pH de la solution.

4. Utilisation du diagramme.

a) L'eau de chlore est-elle stable ? Justifier votre réponse à l'aide du diagramme précédent.

b) Que se passe-t-il si on ajoute un acide fort à l'eau de Javel ?

II. L'IODE EN SOLUTION AQUEUSE.

1. Solubilité.

a) L'iode est très peu soluble dans l'eau pure. Comment peut-on préparer des solutions aqueuses concentrées d'iode ? Expliquer.

b) Comparer les solutions d'iode dans l'eau, l'alcool, le benzène. Expliquer les différences observées.

2. Diagramme de Frost.

Dans un diagramme de Frost, on porte, pour une valeur donnée du pH :

- en abscisses, le nombre d'électrons, n , échangés dans un couple redox ;
- en ordonnées, la quantité nE^0_{app} relative à ce couple, E^0_{app} étant le potentiel normal apparent du couple redox au pH donné.

a) Quelle est alors la signification de la pente d'une droite dans le diagramme de Frost ?

b) A l'aide des diagrammes de Frost de l'iode à pH = 0 et pH = 14, prévoir ce qui se passe dans les quatre cas suivants :

- α) Iode dans l'eau à pH = 0 ;
- β) Iode dans l'eau à pH = 14 ;
- γ) Iodate de potassium et iodure de potassium dans l'eau à pH = 0 ;
- δ) Iodate de potassium et iodure de potassium dans l'eau à pH = 14.

3. Propriétés de la solution d'iode.

- a) Ecrire l'action de l'iode sur le thiosulfate de sodium à pH voisin de 8. Que se passerait-il si l'on était en milieu acide ?
- b) On verse goutte à goutte une solution d'iode sur une solution de sulfure d'hydrogène. Ecrire le bilan de la réaction.
- c) Montrer qu'à pH voisin de 7, les ions iodure peuvent être considérés comme des catalyseurs de la décomposition de l'eau oxygéné.

III. ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE CHLORURE DE SODIUM.

1. Donner le schéma d'une expérience permettant de réaliser l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium. Quels sont les produits obtenus ? Quelle(s) précaution(s) faut-il prendre pour éviter la formation d'hypochlorite de sodium ? Préciser le choix des électrodes.

2. A l'aide des courbes « intensité-potentiel », et après avoir expliqué brièvement ce qu'elles représentent, interpréter l'absence de dégagement d'oxygène pour une faible valeur de l'intensité du courant.

3. Qu'appelle-t-on procédé d'électrolyse « à cathode de mercure » ? Décrire la réalisation de ce procédé. Interpréter les phénomènes observés. Quel est l'intérêt pratique de ce procédé ?

IV. ETUDE D'UNE CINÉTIQUE D'OXYDORÉDUCTION.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions fer (II) par les ions chlorate en milieu acide.

1. Ecrire le bilan de l'action du couple chlorate/chlorure sur le couple fer (III)/fer (II).

2. L'avancement de la réaction est suivi par spectrophotométrie en mesurant la densité optique (ou absorbance) de la solution. Définir le terme « densité optique ». En supposant que les ions fer (III) constituent la seule espèce chimique absorbante à la longueur d'onde choisie, comment peut-on relier la densité optique à leur concentration ?

3. Les concentrations initiales étaient :

$$\text{fer (II)} : c_0 = 0,17 \text{ M} ; \quad \text{chlorate} : c'_0 = \frac{c_0}{6}.$$

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau ci-après qui donne la concentration en fer (II) en fonction du temps.

t en minutes	0	2	4	10	16	20	24
c en mol.l ⁻¹	0,170	0,153	0,139	0,104	0,080	0,066	0,055

Quelles courbes faut-il tracer pour déterminer si la réaction est d'ordre 1 ou d'ordre 2 par rapport aux ions du fer (II) et aux ions chlorate ?

Conclusion ? Quelle est la valeur de la constante de vitesse (on précisera l'unité choisie) ?

C. OXYDOREDUCTION EN CHIMIE ORGANIQUE (*sur 18 points*)

I. PASSAGE RÉCIPROQUE DES HYDROCARBURES AUX ACIDES CARBOXYLIQUES.

1. *Les alcools.*

a) Ecrire une suite de réactions permettant d'obtenir le propanol-1 en utilisant comme seul réactif organique le propane. Préciser brièvement les conditions opératoires.

b) Est-il possible d'obtenir le propanol-2 à partir du propanol-1 ?

c) Comment peut-on, à partir d'un alcool, revenir à l'alcane de même nombre d'atomes de carbone ?

2. *Les aldéhydes et les cétones.*

a) Comment peut-on obtenir le propanal à partir du propanol-1 ? Comment mettre en évidence la formation du propanal ?

b) Qu'obtient-on si on remplace le propanol-1 par le propanol-2 ? Comment caractériser le produit formé ?

c) Ecrire le bilan de l'action de l'hydrure de lithium-aluminium sur le propanal.

d) On traite la cyclopentanone par l'hydrazine en présence de soude vers 200°C. Quel est le produit obtenu ?

e) Quels sont les réactifs simples qui permettent de différencier les aldéhydes et les cétones ? Comment les prépare-t-on ?

3. *Les acides carboxyliques.*

a) L'oxydation du propanol-1 par le dichromate de potassium en milieu acide conduit à l'acide propanoïque. Ecrire le bilan de la réaction.

b) Comment peut-on opérer pour passer de l'acide propanoïque au propanol-1 ?

c) On électrolyse une solution d'acétate de sodium (ou éthanolate de sodium). Quels sont les produits obtenus aux électrodes ? Proposer un mécanisme pour cette réaction.

4. *Réactions particulières.*

a) On traite le toluène par du permanganate concentré. Quel est le produit obtenu ? Que se passerait-il si on remplaçait le toluène par le propylbenzène ?

b) Ecrire une réaction de dismutation faisant intervenir les aldéhydes. Cette réaction est-elle possible avec tous les aldéhydes ?

c) On traite l'isopropylbenzène par l'oxygène vers 90°C, puis on fait agir un acide fort. Quels sont les produits obtenus ?

II. ACTION DE QUELQUES OXYDANTS.

1. *Action du permanganate sur les alcènes.*

a) Quelle est l'action du permanganate de potassium concentré sur le méthyl-2 butène-2 ?

b) On fait agir du permanganate de potassium très dilué sur le cis butène-2. Quel est le produit final de la réaction ? Préciser sa stéréochimie. Donner un mécanisme de réaction. Quel(s) serait (seraient) le (ou les) produit (s) obtenu (s) si on remplaçait le cis butène-2 par le trans butène-2 ?

2. *Action du brome et de l'iode.*

a) Quelle est l'action du brome en milieu basique sur l'acétamide (ou éthanamide) ? Ecrire le bilan de la réaction.

b) Quelle est l'action de l'iode en milieu basique sur la propa- none ? Préciser le mécanisme de réaction.

III. PRÉPARATION DE L'ANILINE A PARTIR DU MONONITROBENZÈNE.

1. *Préparation du mononitrobenzène.*

Comment prépare-t-on le mononitrobenzène à partir du benzène ? On donnera le bilan global de la réaction, le mécanisme, quelques indications sur les conditions opératoires.

2. *Obtention de l'aniline.*

Comment obtient-on, dans l'industrie, l'aniline à partir du mononitrobenzène ?

3. *Oxydation de l'aniline.*

Que peut-on obtenir si on oxyde l'aniline par le dichromate de potassium ?

D. OXYDATIONS ET REDUCTIONS
PAR VOIE SECHE (sur 23 points)

I. GÉNÉRALITÉS.

1. Dans les oxydoréductions par voie sèche, on utilise quelquefois la notion de nombre (ou degré) d'oxydation. Comment détermine-t-on le nombre d'oxydation d'un élément dans un composé ? Quel est le nombre d'oxydation du fer dans Fe_2O_3 ? Citer un composé dans lequel le nombre d'oxydation de l'oxygène soit -1 . Existe-t-il des composés tels que, pour chacun d'entre eux, on puisse considérer qu'un même élément y figure avec deux nombres d'oxydation différents ? Donner deux exemples.

2. Ecrire, en indiquant les nombres d'oxydation, la réaction d'oxydation de l'iode en acide iodique par l'acide nitrique concentré et chaud.

II. UN EXEMPLE D'OXYDANT PAR VOIE SÈCHE : LE CHLORE.

1. *Action sur les métaux.*

a) Quel (s) est (sont) le (s) composé (s) obtenu (s) en faisant agir le chlore gazeux sur :

- α) Le sodium ;
- β) L'aluminium ;
- γ) Le fer ;
- δ) Le cuivre ;
- ε) L'or ?

Préciser brièvement les conditions expérimentales.

b) Quels sont les phénomènes qui peuvent limiter ou, au contraire, accélérer l'action du chlore sur un métal ? Donner un exemple de chaque cas.

c) Quelle est la structure du chlorure de sodium solide ?

d) Existe-t-il une autre structure cristalline possible pour les chlorures des métaux alcalins ? La décrire à l'aide d'un exemple. Quel est le facteur qui détermine la structure du réseau cristallin dans les composés ioniques du type AB ?

e) Quelle est la nature des liaisons qui interviennent dans le chlorure d'aluminium solide ? Quelle est la structure de la molécule en phase vapeur ?

f) Etudier brièvement les propriétés des chlorures des éléments de la troisième ligne de la classification périodique (Na Mg Al Si P S) : on comparera, en particulier, la nature des liaisons, les propriétés physiques, l'action sur l'eau liquide.

2. La réaction de Deacon.

La réaction de Deacon est l'équilibre d'oxydation de l'eau par le chlore en phase vapeur.

a) Ecrire l'équation chimique correspondante.

b) Exprimer la variation d'enthalpie libre standard de la réaction en fonction de la température. Définir la température d'inversion d'une réaction chimique. La calculer pour la réaction de Deacon.

c) Quel est l'intérêt actuel de cette réaction ? Dans quelles conditions opère-t-on ?

III. UN EXEMPLE DE RÉDUCTEUR : LE MONOXYDE DE CARBONE.

1. Structure électronique.

Donner le diagramme des orbitales moléculaires du monoxyde de carbone. En déduire l'indice de liaison. Que pensez-vous des propriétés magnétiques du monoxyde de carbone ?

2. Action sur les oxydes métalliques.

La métallurgie du fer est basée sur la réduction des oxydes de fer par le monoxyde de carbone.

a) Quelle est l'action du monoxyde de carbone sur l'oxyde de fer (III) ?

b) Ecrire la (ou les) réaction(s) traduisant l'action du monoxyde de carbone sur l'oxyde magnétique.

c) Etudier sommairement cet (ou ces) équilibre(s) : variance, influence de la température et de la pression. Donner *l'allure* de la courbe représentant graphiquement $K = f(T)$ pour cet (ou ces) équilibre(s), K étant la constante d'équilibre relative aux pressions partielles. Indiquer en les justifiant les domaines d'existence des diverses espèces chimiques solides.

d) Au cours de la métallurgie du fer, un autre réducteur peut intervenir. Lequel ? A quel composé conduit-il avec le fer ?

3. Action sur l'eau.

a) Ecrire le bilan de l'action du monoxyde de carbone sur l'eau. Cette réaction a-t-elle un intérêt industriel ?

b) Calculer sa constante d'équilibre relative aux pressions partielles à 800 K.

c) A cette température, on veut que le taux de conversion du monoxyde de carbone soit égal à 0,99. Quelle doit être la composition du mélange initial (en moles de molécules de vapeur d'eau par mole de molécules de monoxyde de carbone) ?

IV. PASSAGE DE L'AMMONIAC A L'ACIDE NITRIQUE.

Quelles sont les étapes qui permettent d'obtenir l'acide nitrique à partir de l'ammoniac gazeux ? On écrira les bilans de réaction et on précisera les conditions expérimentales.

SOLUTION

Remarque préliminaire.

[X] désignera la concentration de l'espèce X,

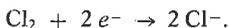
a_x désignera, le cas échéant, l'activité de l'espèce X.

Log désignera le logarithme népérien.

A. L'OXYDORÉDUCTION EN SOLUTION AQUEUSE

I.1.

a) Un oxydant est une entité (atome, molécule, ion) capable de capter un ou plusieurs électrons :



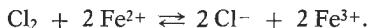
Un réducteur est une entité capable de céder un ou plusieurs électrons :



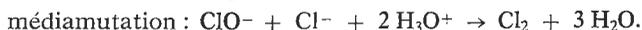
b) Un couple redox est formé par l'oxydant et le réducteur correspondant : Cl_2/Cl^- ; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

L'équation faisant intervenir des électrons constitue une demi-équation redox : oxydant + $n e^- \rightleftharpoons$ réducteur.

c) Une équation d'oxydoréduction représente le bilan traduisant l'action d'un oxydant d'un couple (1) sur le réducteur d'un couple (2).



d) Si une entité chimique constitue l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple, la réaction d'oxydoréduction correspond à une dismutation ou à une médiamutation suivant le sens de la réaction : pour les couples Cl_2/Cl^- et HClO/Cl_2 (ou ClO^-/Cl_2) :



I.2.

a) La pile proposée est la pile Daniell avec des concentrations égales en ions Cu^{2+} et Zn^{2+} . La lame de cuivre est le pôle positif ; celle de zinc, le pôle négatif. Quand la pile débite, on observe :



La f.é.m. E de cette pile est reliée à la variation d'enthalpie libre ΔG de la réaction (1) : $\Delta G = -n \cdot F \cdot E$,

n étant le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction (ici $n = 2$), F représentant le Faraday (96490 coulombs).

Avec les concentrations proposées, la f.é.m. est la f.é.m. standard E^0 et ΔG représente la variation d'enthalpie libre standard ΔG^0 .

L'expression générale de la f.é.m. de la pile est :

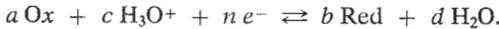
$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \text{Log} \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{Cu}^{2+}}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \text{Log} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

en confondant activité et concentration pour les espèces en solution, l'activité d'un solide étant égale à 1. E^0 est la f.é.m. standard (1,10 V).

b) Le potentiel de la lame de cuivre est :

$$\pi = \pi^0 + \frac{RT}{2F} \text{Log} [\text{Cu}^{2+}].$$

c) Soit la demi-équation redox :



Le potentiel correspondant est :

$$\pi = \pi^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[\text{Ox}]^a [\text{H}_3\text{O}^+]^c}{[\text{Red}]^b}$$

π^0 est le potentiel standard du couple ; c'est la valeur du potentiel mesuré par rapport à l'ENH quand :

$$[\text{Ox}] = [\text{Red}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol. P}^{-1}.$$

d) L'ENH est constituée par une lame de platine platinée, au contact d'hydrogène gazeux ($P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$) et d'une solution acide ($a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$). Son potentiel est par convention $\pi^0 = 0$; c'est le potentiel standard du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})$ (schéma 1).

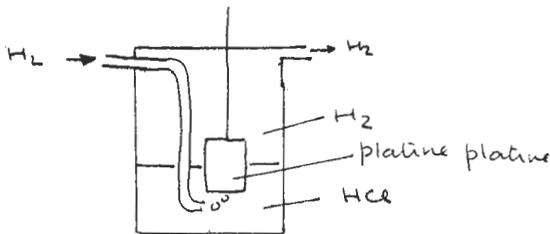
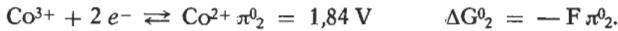


Fig. 1. — Schéma d'une électrode à hydrogène.

e)



On cherche π^0_3 pour $\text{Co}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Co}$.

Or,

$$\Delta G^0_3 = \Delta G^0_1 + \Delta G^0_2$$

d'où :

$$3 \pi^0_3 + = 2 \pi^0_1 + \pi^0_2$$

$$\pi^0_3 = 0,43 \text{ V}.$$

I.3.

a) Le potentiel de l'électrode est :

$$\pi = \pi^0 + \frac{RT}{2F} \text{Log} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Pour une solution de FeSO_4 0,1 mol.l⁻¹, on a :

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}.$$

Pour une solution de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,05 mol.l⁻¹, on a :

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}.$$

On en déduit :

$$\pi = \pi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}.$$

La valeur trouvée expérimentalement est différente car :

- on confond activité et concentration ;
- il y a complexation des ions du fer par les ions sulfate, ce qui modifie les concentrations.

b) Le couple redox qui intervient dans l'électrode au calomel est le couple :



On a :

$$\pi = \pi^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{RT}{2F} \text{Log} [\text{Hg}_2^{2+}].$$

Mais aussi :

$$K_s = [\text{Hg}_2^{2+}] [\text{Cl}^-]^2.$$

(car Hg_2Cl_2 solide est en équilibre avec la solution).

(*) ΔG^0_1 ne représente pas la variation d'enthalpie libre standard de la demi-équation redox mais la quantité $\mu^0(\text{Red}) - \mu^0(\text{Ox})$, sans tenir compte des électrons.

On a donc :

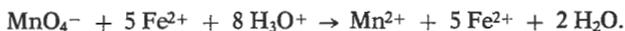
$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]^2} \quad \text{et} \quad \pi = \pi^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{RT}{2F} \text{Log} \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]^2},$$

soit :

$$\pi = \pi^0 - 0,06 \log [\text{Cl}^-] \quad \text{avec} \quad \pi^0 = \pi^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{RT}{2F} \text{Log} K_s.$$

II.1.

a)



b) Il y a d'abord décoloration du permanganate ; après l'équivalence, la première goutte de permanganate donne une teinte rose persistante (du moins pendant un certain temps).

c) α) Le potentiel est défini à $v = 0$ car il existe toujours des traces de Fe^{3+} en solution ; le rapport $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ est donc défini, tout comme le potentiel.

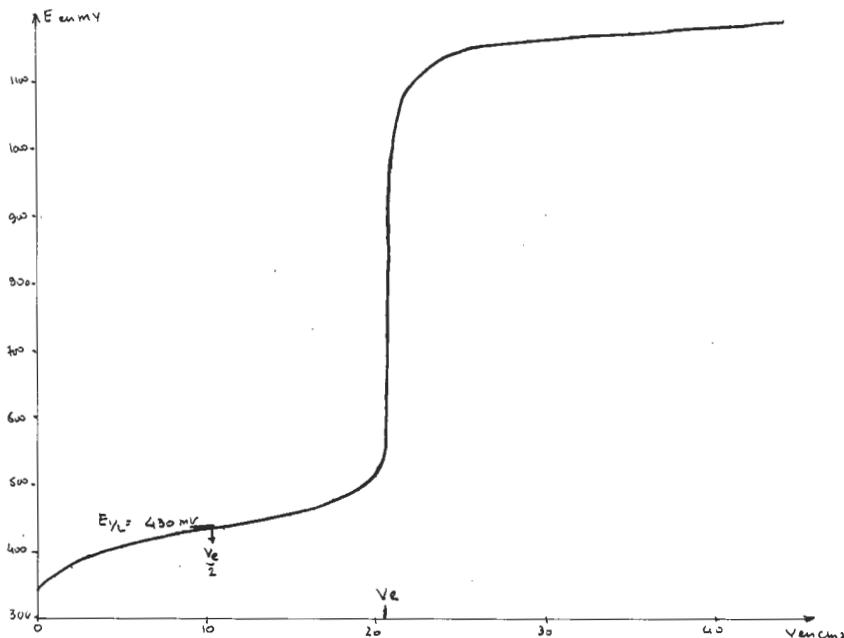


Fig. 2. — Dosage de MnO_4^- et Fe^{2+} .

β) Le point équivalent est obtenu pour $v_e = 20,5$ ml ; la détermination est approximative (ne pas utiliser la méthode des tangentes car la courbe n'est pas symétrique par rapport au point d'inflexion). La solution de permanganate étant $0,02$ mol.l⁻¹, sa normalité est égale à $0,1$; la solution de fer(II) est donc $0,103$ N, soit :

$$c = 0,102 \pm 0,003 \text{ mol.l}^{-1}.$$

γ) Au point de demi-équivalence, c'est-à-dire pour $v = v_e/2$, on a $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$. Le potentiel de l'électrode de platine donne, en ce point le potentiel normal du couple Fer (III)/Fer (II), dans les conditions de l'expérience. On en déduit :

$$E_{1/2} = \pi^0_{\text{Fe (III)}/\text{Fe (II)}} - \pi_{\text{calomet}}$$

d'où, puisque :

$$E_{1/2} = 0,43 \text{ V} \quad \pi^0_{\text{Fe (III)}/\text{Fe (II)}} = 0,67 \text{ V}.$$

δ) Le potentiel normal du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ est supérieur au potentiel de l'eau ; l'ion permanganate devrait donc oxyder l'eau, mais la cinétique de cette oxydation est lente ; on mesure donc un potentiel mixte, correspondant aux couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

ε) Il est possible d'écrire, en tout point du dosage :

$$\pi = \pi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} ;$$

$$\pi = \pi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{RT}{5F} \text{Log} \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

De plus, au point équivalent, les concentrations sont reliées par :

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5 [\text{MnO}_4^-], \quad [\text{Fe}^{3+}] = 5 [\text{Mn}^{2+}].$$

On en déduit que :

$$6 \pi_{eq} = \pi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 5 \pi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{RT}{F} \text{Log} [\text{H}_3\text{O}^+]^8.$$

Si nous admettons que la concentration en ions H_3O^+ n'a pas varié et donc que $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{100}{140} \times 2 = 1,43$ mol.l⁻¹ (en supposant H_2SO_4 entièrement dissocié) et si nous prenons pour le potentiel standard du couple des ions du fer, la valeur trouvée précédemment, on trouve :

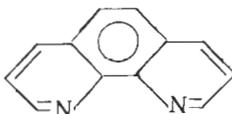
$$\pi_{eq} = 1,38 \text{ V} \quad \text{soit} \quad E_{eq} = \pi_{eq} - \pi_{cal} = 1,14 \text{ V}.$$

Le calcul montre que le terme correctif dû au pH est négligeable et que :

$$\pi_{eq} \simeq \frac{1}{6} \left[5 \pi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \pi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} \right]$$

La valeur trouvée est assez éloignée de cette valeur théorique.

d) Un indicateur redox est une substance dont la forme oxydée et la forme réduite n'ont pas la même couleur. Elle change de teinte suivant le potentiel de la solution. Dans les dosages du fer, on peut utiliser l'o-phénantroline (*).



I.2.

a) La réaction intervenant dans la pile est :



En effet, d'une part $\pi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} > \pi^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}$ et d'autre part, le sulfate de mercure(II) étant peu soluble, $[\text{Zn}^{2+}] \gg [\text{Hg}_2^{2+}]$; on a : $\pi_{\text{Zn}} > \pi_{\text{Hg}}$.

b) De $\Delta G^0 = -nFE^0$, on déduit :

$$\Delta S^0 = - \frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial T} = nF \frac{\partial E^0}{\partial T}$$

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T \Delta S^0 = nF \left(T \frac{\partial E^0}{\partial T} - E^0 \right)$$

c) L'application numérique donne :

$$\Delta G^0(298) = -280,7 \text{ kJ}; \quad \Delta S^0 = -106,3 \text{ J.K}^{-1};$$

$$\Delta H^0(298) = -312,4 \text{ kJ}.$$

B. OXYDANTS ET REDUCTEURS EN SOLUTION AQUEUSE

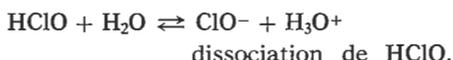
I.1.

a) Les équilibres qui interviennent dans l'eau de chlore sont : $\text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Cl}_{2(sol)}$ régi par la loi de Henry $P_{\text{Cl}_2} = k [\text{Cl}_2]$



dismutation du chlore.

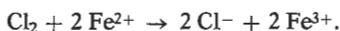
(*) N.D.L.R. : Ce sont les complexes formés entre l'o-phénantroline et les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} qui ont une couleur différente.



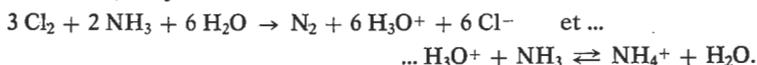
b) L'eau de Javel est un mélange d'hypochlorite de sodium et de chlorure de sodium. On l'obtient en ajoutant de l'hydroxyde de sodium à une solution de chlore.

I.2.

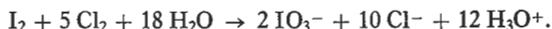
a) Oxydation du fer (II) en fer (III) :



b) Oxydation de l'ammoniac en azote :



c) Oxydation de l'iode en iodate IO_3^- :



d) Oxydation du dioxyde de soufre en ion sulfate :



e) Aucune action sur les ions fluorure.

f) L'eau de chlore attaque l'or, bien que le potentiel standard du couple Au^{3+}/Au soit supérieur à celui du couple Cl_2/Cl^- ; il y a formation de complexes du type AuCl_4^- qui abaissent le potentiel de l'or et rendent l'attaque possible :



I.3.

a, b, c) Le diagramme potentiel — pH du chlore en solution aqueuse a l'allure suivante (fig. 3) :

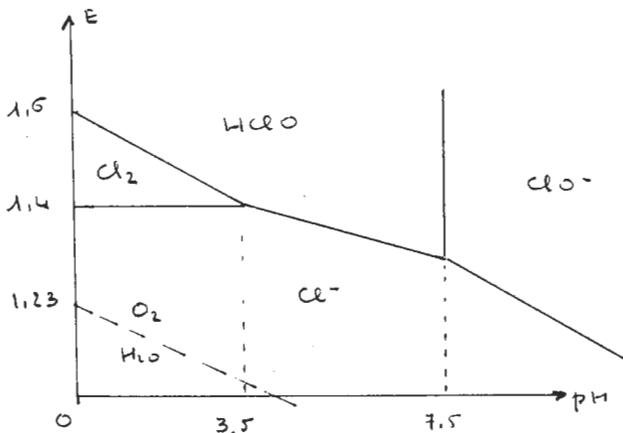
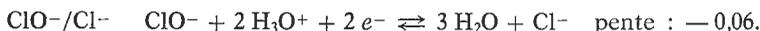
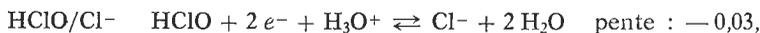
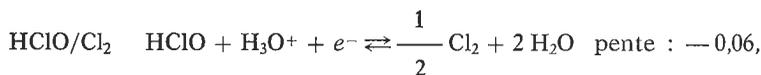


Fig. 3. — Allure du diagramme potentiel-pH du chlore.

Les couples redox qui interviennent sont :



On en déduit que dans la solution de chlore dans l'eau, la nature de l'oxydant varie en fonction du pH :

$$\text{pH} < 3,5 : \text{Cl}_2$$

$$3,5 < \text{pH} < 7,5 : \text{HClO}$$

$$\text{pH} < 7,5 : \text{ClO}^-.$$

Le pH correspondant à l'extrémité du domaine d'existence du chlore dépend de la concentration en chlore dans la solution.

I.4.

a) Si on superpose au diagramme précédent, le diagramme correspondant au couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (ligne pointillée), défini par :

$$\pi = 1,23 - 0,06 \text{ pH},$$

on constate que les espèces Cl_2 , HClO , ClO^- sont plus oxydantes que l'oxygène. L'eau de chlore, quel que soit son pH, est donc thermodynamiquement instable. Cependant, la réaction d'oxydation de l'eau :



est cinétiquement très lente (l'eau de chlore se conserve plusieurs jours à l'obscurité).

b) Si on ajoute un acide fort à de l'eau de Javel, on observe un dégagement de chlore (possibilité de préparer le chlore au laboratoire ainsi) :



C'est une réaction de médiamutation du chlore.

II.1.

a) Pour préparer des solutions concentrées d'iode, on utilise la solubilité de l'iode dans les solutions d'iodure de potassium. Il se forme l'ion I_3^- : $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$.

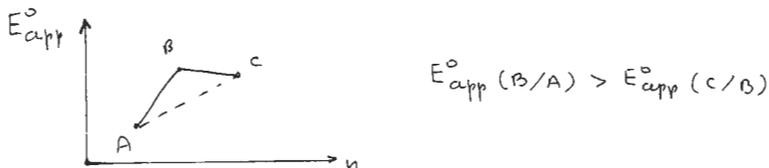
b) L'iode est peu soluble dans l'eau (solutions légèrement brunes); dans l'alcool (teinture d'iode), les solutions sont brun foncé (formation de composés entre l'iode et les molé-

laire du solvant polaire); dans le benzène, les solutions sont violettes.

II.2.

a) Dans le diagramme de Frost, la pente représente le E_{app}^0 du couple considéré.

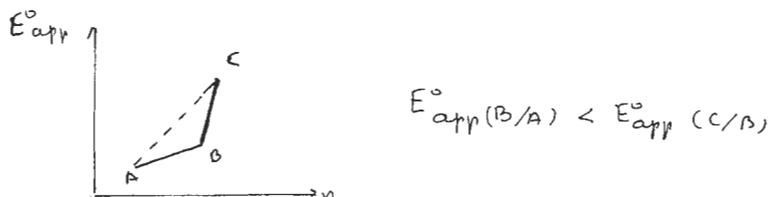
b) On en déduit que si l'on a la disposition :



$$E_{app}^0(B/A) > E_{app}^0(C/B)$$

Fig. 4

il y a dismutation de B en A + C,
et si l'on a la disposition :



$$E_{app}^0(B/A) < E_{app}^0(C/B)$$

Fig. 5

il y a médiamutation de A et C en B.

En appliquant cela à l'iode :

α) à pH = 0, I_2 est stable dans l'eau,

β) à pH = 14, il se dismute :



γ) à pH = 0, le mélange $IO_3^- + I^-$ donne de l'iode :



δ) à pH = 14, ce mélange est stable.

II.3.

a) Le thiosulfate est oxydé en tétrathionate $S_4O_6^{2-}$:



En milieu acide, on observerait une dismutation du thiosulfate en soufre et ion sulfite :



b) Il y a oxydation de H_2S en soufre :



(le milieu devient nettement acide, ce qu'on peut mettre en évidence avec de l'hélianthine).

c) Comme le potentiel standard du couple I_2/I^- est inférieur à celui du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, il y aura oxydation des ions iodure en iode :

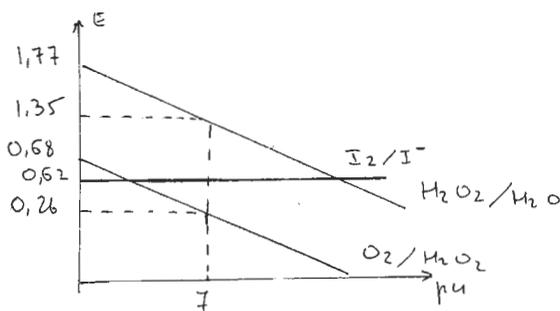
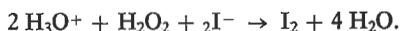


Fig. 6

Mais à pH voisin de 7, le potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ est inférieur à celui du couple I_2/I^- . Il y a oxydation de l'eau oxygénée par l'iode :



On a donc le bilan global :



réaction catalysée par les ions iodures (ou par l'iode).

III.1. Au pôle positif, anode, on a :



Au pôle négatif, cathode, on a :



On obtient du chlore, de l'hydrogène et une solution d'hydroxyde de sodium. Il faut éviter la formation d'hypochlorite de sodium : on utilise des cellules à diaphragme avec anode en graphite et cathode en fer.

III.2. Les courbes intensité-potentiel donnent les intensités des courants anodique et cathodique en fonction du potentiel des électrodes, au cours d'une électrolyse.

Tant que l'intensité anodique n'est pas trop grande, la courbe $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ est au-dessus de celle de $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$. Il n'y a pas de dégagement appréciable d'oxygène. La disposition des courbes cathodiques implique le dégagement d'hydrogène.

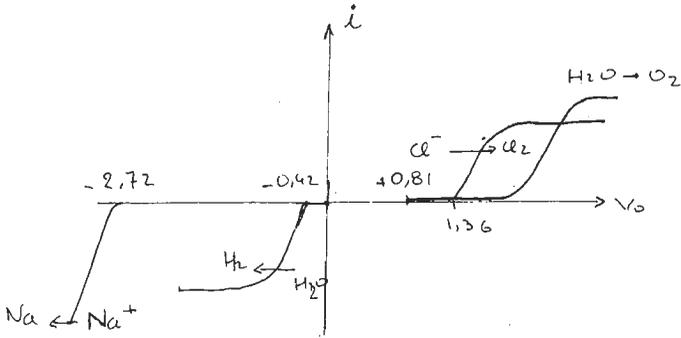


Fig. 7. — Cas d'une cathode en fer, d'une anode en graphite.

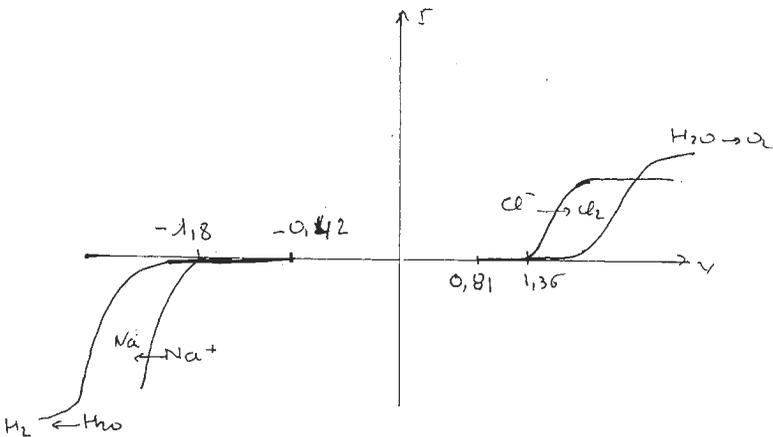


Fig. 8. — Anode en graphite, cathode de mercure.

III.3. On utilise une électrode en mercure (circulation d'une nappe fine de mercure au fond de la cuve à électrolyse). Il y a

formation d'amalgame de sodium, par suite du déplacement des vagues dans les courbes intensité-potentiel :

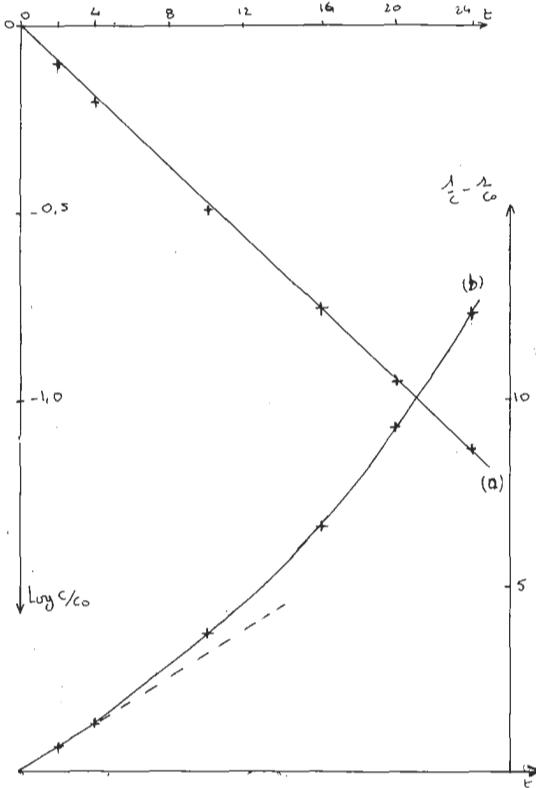
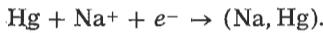
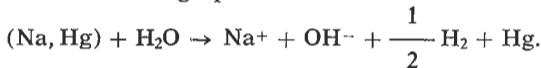


Fig. 9. — Courbe (a) : $\text{Log } \frac{c}{c_0}$; courbe (b) : $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$.



Cet amalgame est décomposé dans un autre appareil, en présence de fer ou de graphite :



L'intérêt de ce procédé est de fournir de la soude très pure, exempte de chlorure de sodium.



IV.2. Si I_0 est l'intensité lumineuse du faisceau incident et I l'intensité lumineuse du faisceau émergent, la densité optique est :

$$d = -\log_{10} \frac{I}{I_0}.$$

La concentration de l'espèce absorbante est liée à la densité optique par la loi de Lambert-Beer :

$$d = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

$\varepsilon = \varepsilon(\lambda)$: coefficient d'extinction moléculaire à λ donné.

IV.3. Si x est le nombre de moles d'ions Fe^{3+} formées à l'instant t et compte tenu des concentrations initiales, on a :

Fe^{2+}	ClO_3^-	Fe^{3+}	Cl^-
$c_0 - x$	$\frac{1}{6}(c_0 - x)$	x	$\frac{x}{6}$

Une réaction d'ordre 1 par rapport à Fe^{2+} (ou par rapport aux ions ClO_3^-) donne :

$$\frac{dx}{dt} = k(c_0 - x) \quad \text{ou} \quad x = c_0(1 - e^{-kt}).$$

$$c = c_0 e^{-kt} \quad \text{ou} \quad \text{Log} \frac{c}{c_0} = -kt.$$

Si la courbe $\text{Log}(c/c_0) = f(t)$ est une droite, la réaction est d'ordre 1. Une réaction d'ordre 1 par rapport aux ions Fe^{2+} et par rapport aux ions ClO_3^- conduit à :

$$\frac{dx}{dt} = k' [\text{Fe}^{2+}] [\text{ClO}_3^-],$$

soit :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{6} (c_0 - x)^2 \quad \text{d'où} : \quad \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = -\frac{k'}{6} t.$$

Si la courbe $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = f(t)$ est une droite, la réaction est

d'ordre global 2.

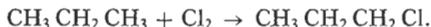
t	0	2	4	10	16	20	24
$\text{Log } c/c_0$	0	-0,105	-0,201	-0,491	-0,754	-0,946	-1,128
$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$	0	0,654	1,312	3,733	6,618	9,269	12,30

La réaction est d'ordre 1 avec $k = 4,7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (constante de formation de Fe^{3+} ou de disparition de Fe^{2+}).

C. OXYDOREDUCTION EN CHIMIE ORGANIQUE

I.1.

a) On chlore le propane, en présence de lumière (réaction radicalaire) et on sépare le chloro-1 propane :



On traite le chloro-1 propane par de l'hydroxyde de sodium (substitution nucléophile) :



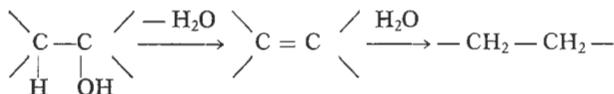
b) Déshydratation du propanol-1 (en phase vapeur sur l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 ou en phase liquide avec H_2SO_4) :



Addition d'eau en milieu sulfurique (addition électrophile suivant la règle de Markovnikov) :



c) Le passage d'un alcool à un alcane se fait par déshydratation de l'alcool, puis par hydrogénation de l'alcène obtenu :



I.2.

a) On peut obtenir le propanal à partir du propanol-1 par :

- déshydrogénation catalytique sur du cuivre ;
- oxydation en phase liquide par le dichromate de potassium.

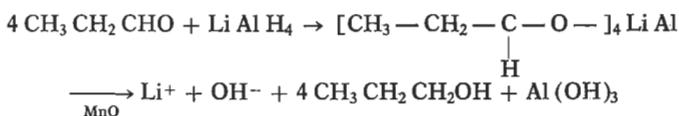
La mise en évidence de l'aldéhyde peut se faire avec le réactif de Schiff (qui se colore en rose) ou par la précipitation de la liqueur de Fehling.

b) En utilisant le propanol-2, on obtient la propanone :

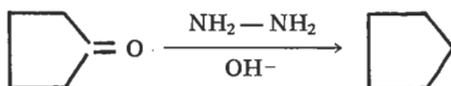


On peut la caractériser par l'absence de réaction avec la liqueur de Fehling (ou le réactif de Schiff), par la réaction iodoforme (action de l'iode en milieu basique, caractéristique d'un $-\text{CH}_3$ en α du $\text{C}=\text{O}$) ou par la précipitation de la DNPH.

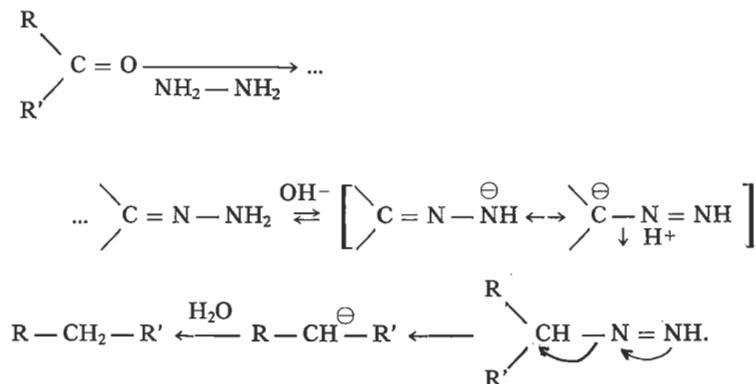
c) C'est une réaction de réduction :



d) C'est la réaction de Wolf-Kischner, conduisant au cyclopentane :



dont le mécanisme est :



e) Les réactifs qui réagissent avec les aldéhydes et non pas avec les cétones sont :

- le nitrate d'argent en milieu ammoniacal, contenant l'ion diammine argent (I), $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; on le prépare en ajoutant de l'ammoniac au nitrate d'argent ; il y a précipitation d'hydroxyde d'argent, puis redissolution par complexation ; sa réduction conduit à de l'argent (miroir d'argent) ;

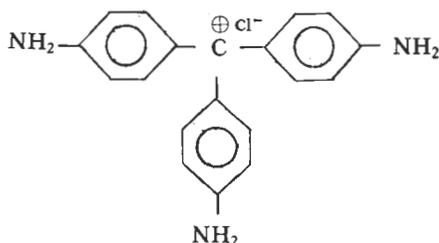
— la liqueur de Fehling, obtenue par complexation de l'ion Cu^{2+} par l'ion tartrate :



L'ion complexe est un carré plan $\text{Cu}(\text{ta})_2^{2-}$.

Sa réduction par un aldéhyde donne un précipité rouge d'oxyde cuivreux, Cu_2O ;

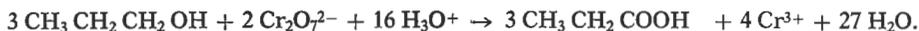
— le réactif de Schiff, fuchsine (ou pararosaniline), décolorée



par le dioxyde de soufre ; elle se recolore en rose en présence d'un aldéhyde.

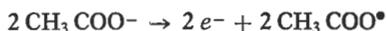
I.3.

a)



b) On peut réduire l'acide par LiAlH_4 (tétrahydruroaluminat de lithium) ou encore, transformer l'acide en ester et réduire l'ester par du sodium dans l'éthanol (réaction de Bouvault et Blanc).

c) A l'anode, il y a formation d'éthane et de dioxyde de carbone :

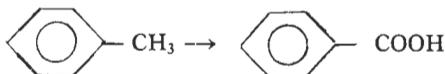


A la cathode, il y a réduction de l'eau :

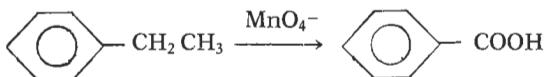


I.4.

a) L'oxydation du toluène par le permanganate conduit à l'acide benzoïque :



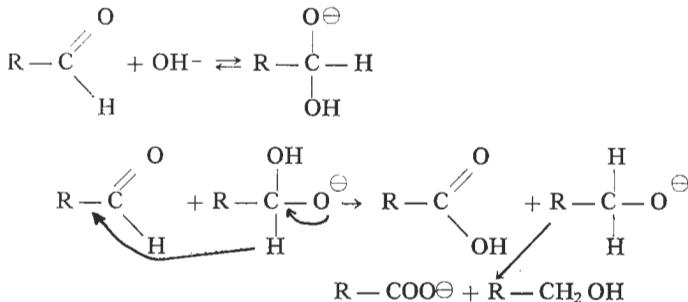
Cette réaction est valable pour tout carbure aromatique à chaîne latérale :



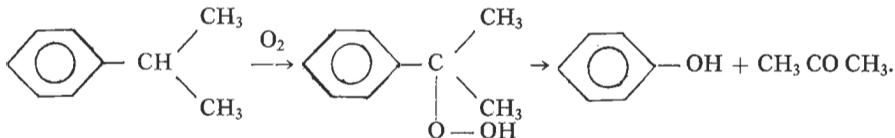
b) C'est la réaction de Cannizzarro qui n'est possible qu'avec les aldéhydes dépourvus d'hydrogène en α du carbonyle (méthanal, aldéhyde benzoïque...) :



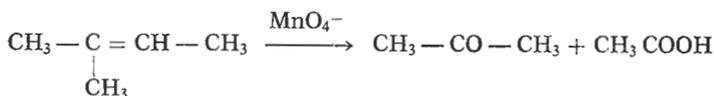
Son mécanisme est :



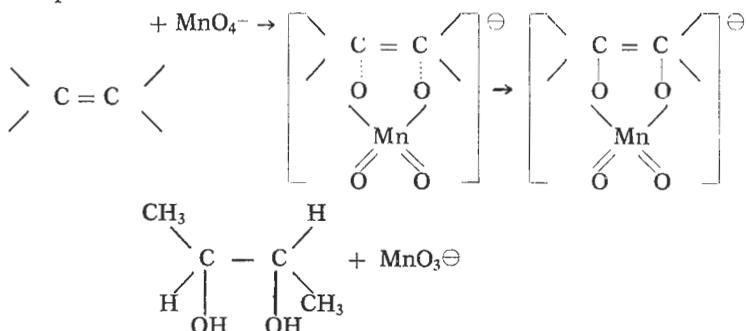
c) On obtient le phénol et la propanone :



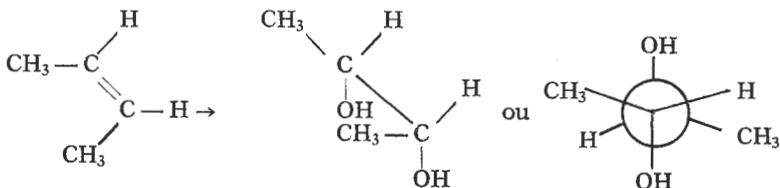
II.1.a) Le permanganate concentré conduit à une rupture de la double liaison avec formation de cétones, d'acides ou de dioxyde de carbone :



b) Le permanganate dilué conduit à une addition de 2 -OH sur les carbones de la double liaison (formation d'un diol). Il s'agit d'une cis addition par suite de la formation d'un complexe :

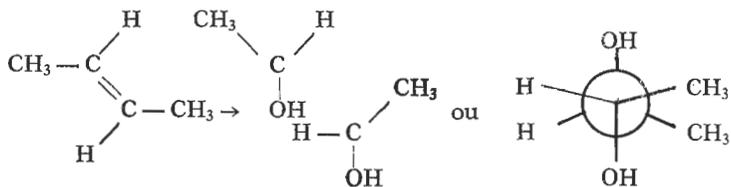


En utilisant le cis butène-2, on obtient :



C'est le dérivé érythro (ou, dans ce cas, le dérivé méso car il possède un centre de symétrie).

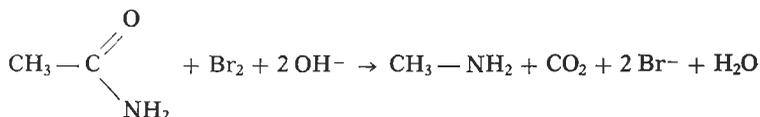
Avec le trans butène-2, on obtient le mélange des deux isomères thréo :



et son
inverse
optique

II.2.

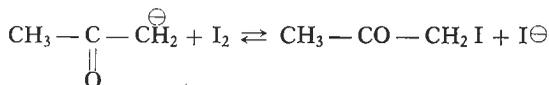
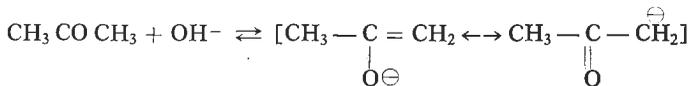
a) Le brome en milieu basique (l'hypobromite de sodium) oxyde l'éthanamide en méthylamine avec dégagement de dioxyde de carbone :



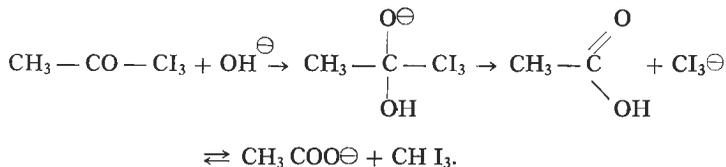
b) Il s'agit de la réaction iodoforme dont le bilan est :



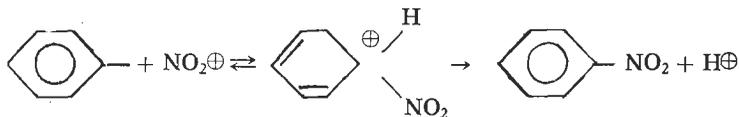
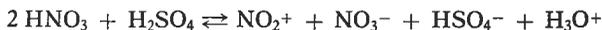
Le mécanisme peut s'écrire :



La réaction se poursuit et donne : $\text{CH}_3\text{COC I}_3$, puis :



III.1. On fait agir l'acide nitrique fumant en présence d'acide sulfurique comme catalyseur, vers 0°C :



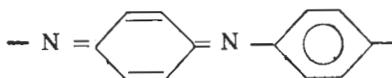
III.2. On obtient industriellement l'aniline en réduisant le mononitrobenzène par le fer en milieu acide (acide chlorhydrique) :



III.3. L'oxydation de l'aniline par le dichromate de potassium conduit à la paraquinone :



Si on la poursuit, on obtient le noir d'aniline employé en teinture et qui aurait pour structure :



D. OXYDATIONS ET REDUCTIONS PAR VOIE SECHE

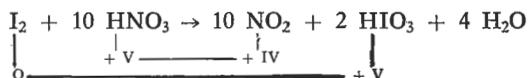
I.1. On peut définir le nombre d'oxydation d'un élément comme la charge que prendrait cet élément si on attribuait les doublets électroniques des liaisons covalentes à l'atome le plus électronégatif (si les deux atomes sont identiques, chacun « reçoit » un électron). On trouve : nombre d'oxydation de l'oxygène égal à $-II$ (sauf dans les peroxydes où il est égal à $-I$) et nombre d'oxydation de l'hydrogène égal à $+I$ (sauf dans les hydrures où il est égal à $-I$) ; somme des nombres d'oxydation dans une entité chimique (molécule ou ion) est égale à la charge totale.

Dans Fe_2O_3 , le nombre d'oxydation du fer est $+II$.

Dans H_2O_2 , le nombre d'oxydation de l'oxygène est $-I$.

Dans Fe_3O_4 , le fer est aux degrés d'oxydation $+II$ et $+III$; dans Pb_3O_4 , les nombres d'oxydation du plomb sont $+II$ et $+IV$; dans l'ion $S_2O_3^{2-}$, les nombres d'oxydation du soufre sont $+IV$ et 0 .

I.2.



II.1.

a) Le sodium enflammé à l'air brûle dans le chlore en donnant $NaCl$.

En chauffant Al dans un courant de chlore, il se forme $AlCl_3$.

Le fer chauffé donne $FeCl_3$.

Le cuivre chauffé donne un mélange de $CuCl_2$ et Cu_2Cl_2 .

L'or conduit à $AuCl_3$.

b) Il y a accélération de la réaction si le chlorure formé est liquide ou volatil ; c'est le cas de l'étain. Il y a ralentissement si le chlorure formé est solide, de volume molaire supérieur à celui du métal (cas de Pb , Ag).

c) C'est un réseau cubique à faces centrées.

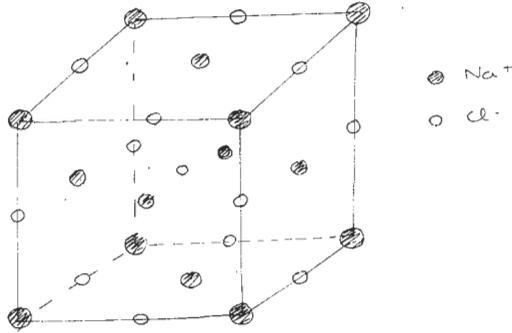


Fig. 10. — Structure de NaCl.

d) Il existe aussi une structure cubique centrée : c'est le cas de CsCl (fig. 11).

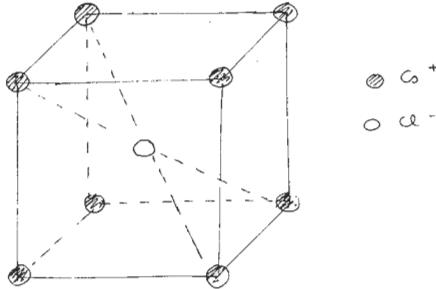
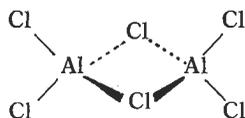


Fig. 11. — Structure de CsCl.

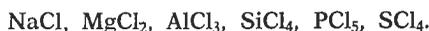
Le facteur déterminant est le rapport des rayons ioniques du cation et de l'anion r_+/r_- .

- $r_+/r_- > 0,732$ cubique centrée (CsCl),
- $0,414 < r_+/r_- < 0,732$ cubique faces centrées (NaCl),
- $0,225 < r_+/r < 0,414$ structure blende (cubique) ou wurtzite (hexagonale).

e) Dans le chlorure d'aluminium solide, les liaisons sont covalentes ; en phase vapeur, la structure de la molécule est :

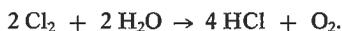


f) Dans la série Na Mg Al Si P S, les chlorures (au nombre d'oxydation maximum) sont :



Les liaisons sont de plus en plus covalentes de gauche à droite ; ils sont de plus en plus volatils, de moins en moins solubles dans les solvants polaires comme l'eau.

II.2.a) La réaction de Deacon s'écrit :



b) De $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ et des données numériques, on tire : $\Delta G^0 = 114,36 - 128,2 \cdot 10^{-3} T$ (en kJ).

La température d'inversion est la température à laquelle $\Delta G^0 = 0$. Ici, elle vaut : $T_i = 892 \text{ K}$.

c) Cette réaction sert actuellement à préparer le chlore à partir du chlorure d'hydrogène de récupération (sous-produit des synthèses de dérivés organochlorés). Dans un certain nombre de cas, on fait réagir directement le mélange HCl + O₂ sur le composé organique à chlorer (par exemple sur l'éthylène pour donner le dichloro-1,2 éthane, point de départ de la préparation du chlorure de vinyle). On opère pour des températures allant de 300 à 400° C, en présence de catalyseurs comme CuCl₂.

III.1. Le diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde de carbone est :

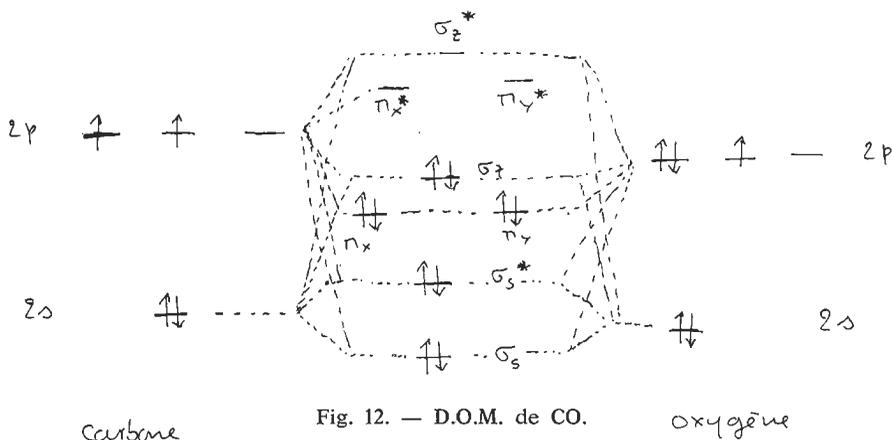


Fig. 12. — D.O.M. de CO.

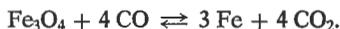
L'indice de liaison est 3 (demi-différence des électrons liants et antiliants). La molécule est diamagnétique (pas d'électrons célibataires).

III.2.

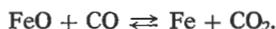
a) Avec Fe_2O_3 , la réaction est totale :



b) Si la température est inférieure à 570°C :



Si la température est supérieure à 570°C :



c) Ce sont des équilibres entre 2 solides et 1 phase gazeuse : leur variance est 2 mais la pression n'étant pas facteur de l'équilibre, on aura la température comme seul facteur :

$$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} = f(T).$$

En calculant les ΔH^0 de réactions, on trouve :

$$\Delta H_1^0 = -10,94 \text{ kJ}; \quad \Delta H_2^0 = 38,32 \text{ kJ}; \quad \Delta H_3^0 = -16,42 \text{ kJ}.$$

Les équilibres (1) et (3) sont défavorisés par une élévation de température, alors que l'équilibre (2) est favorisé. On en déduit l'allure des courbes donnant $K = f(T)$.

Fe étant stable en présence de CO pur et Fe_3O_4 étant stable

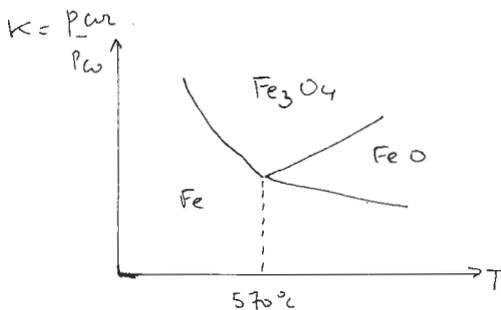


Fig. 13

en présence de CO_2 pur, on en déduit les domaines d'existence des diverses espèces.

d) Le carbone peut intervenir comme réducteur. Il donne avec le fer Fe_3C .

III.3.

a) L'action de l'eau sur le monoxyde de carbone :



est la réaction de conversion du monoxyde de carbone. Elle permet, soit la préparation d'hydrogène à partir de CO (obtenu par oxydation ménagée de méthane), soit l'élimination de CO dans les mélanges.

b) A 800 K, $\Delta G^0 = -6986$ J, soit $K = 2,86$.

c) On peut écrire :

	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂	
Etat initial	1	n	0	0	avec $x = 0,99$.
Etat final	$1-x$	$n-x$	x	x	

Soit : $K = \frac{x^2}{(1-x)(n-x)}$, ce qui donne $x = 35,3$. Il faut donc

environ 35 moles de vapeur d'eau par mole de monoxyde de carbone.

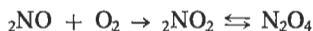
IV. Les principales étapes du passage de NH_3 à HNO_3 sont :

— oxydation catalytique de l'ammoniac par l'oxygène de l'air :



Le catalyseur employé est une toile de platine rhodié ; la température est voisine de 650° ; on emploie un excès d'air (10 fois plus d'air que nécessaire) ; le temps de passage sur le catalyseur est de l'ordre de 10^{-3} s ;

— oxydation du monoxyde d'azote par l'air en dioxyde d'azote :



— action de l'eau sur le dioxyde d'azote (dans une tour de lavage à l'eau) ; il s'y produit les réactions simultanées :



NO est recyclé.

L'oxyde obtenu contient au maximum 55 % d'acide nitrique en masse. Pour avoir de l'acide nitrique pur, on traite NO_2 (ou

plutôt N_2O_4), sec à -10°C par l'oxygène pur sous 50 atm., en présence de la quantité d'eau juste nécessaire (elle est fournie par de l'acide dilué) :



A. TRINQUIER,
(*Lycée Dumont-d'Urville - Toulon*).

SOMMAIRE du supplément au N° 651

(Février 1983)

	Pages
Concours général 1982 :	
Problème de sciences physiques (J.-P. SARMANT et les membres du jury)	1
 Agrégations :	
Option physique 1982 (Epreuve C) (P. ENCRENAZ, H. GIÉ, J.-L. MOSSER)	21
Option chimie 1982 (Epreuve C) (R. DIDIER, M ^{me} FOURNIER, M ^{me} D. OLIVIER, R. PRUNET)	73
Option physique appliquée 1982 (Epreuve C) (R. MOREAU)	115
 C.A.P.E.S. 1982 :	
Problème de physique (R. JULLIEN et A.-M. QUITTET)	151
Problème de chimie (A. TRINQUIER)	191
 Renseignements divers	I à IV

Le Directeur de la Publication : Ph. FLEURY

Imprimerie Hallépée - 169, rue Lecourbe, Paris

Numéro Commission paritaire : 62628

Dépôt légal : 1^{er} trimestre 1983