

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.

D. MAURAS.

Concours Général 1983

COMPOSITION DE SCIENCES PHYSIQUES

(classes terminales C, D et E)

(Durée : 6 heures)

Matériel à prévoir : 1 feuille de papier millimétré.

CONVERSION DE L'ENERGIE SOLAIRE

De nombreuses questions de ce problème sont indépendantes.

Des données numériques utiles pour la résolution du problème sont rassemblées dans le tableau suivant :

— constante de Planck	$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} ;$
— constante de Boltzmann	$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} ;$
— constante de Stefan	$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4} ;$
— vitesse de la lumière dans le vide	$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} ;$
— charge de l'électron	$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} ;$
— masse de l'électron	$m = 0,9 \cdot 10^{-30} \text{ kg} ;$
— constante d'Avogadro	$N_A = 6,0 \cdot 10^{23} ;$
— masse volumique de l'eau	$\rho = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} ;$
— intensité de la pesanteur	$g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}.$

I

CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE

A. Nature des porteurs de charge dans les solides

1° Dans un métal, tel que le cuivre, les porteurs de charge sont des électrons « libres » de charge électrique $q = -e$, de masse m , au nombre de n par unité de volume. Ne tenant pas compte de l'agi-

tation thermique désordonnée, on suppose que sous l'action d'un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ ils se déplacent tous à la même vitesse d'ensemble $\mathbf{v}$. En plus de la force électrique, chaque porteur est soumis

à une force de frottement $-\frac{m\mathbf{v}}{\tau}$ représentant l'effet des collisions sur les ions du réseau; τ est une constante caractéristique du milieu conducteur. On néglige les forces de gravitation.

a) Ecrire la relation fondamentale de la dynamique pour un électron.

b) Appliquer cette relation au régime permanent ($\mathbf{v} = cte$). En déduire l'expression de la mobilité μ des porteurs définie par $\mathbf{v} = \mu\vec{\mathcal{E}}$. Par définition le vecteur densité de courant est $\mathbf{j} = nq\mathbf{v}$; exprimer la conductivité σ , coefficient de proportionnalité entre $\mathbf{j}$ et $\vec{\mathcal{E}}$, en fonction de q , m , τ et n .

c) Donner la dimension de la constante τ .

2° Pour déterminer n on utilise l'effet Hall. Un ruban homogène en cuivre, d'épaisseur $a = 0,1$ mm, de largeur $b = 1$ cm est parcouru par un courant continu d'intensité $I = 10$ A dans le sens de sa longueur.

a) Etablir la relation entre l'intensité I du courant et le module v de la vitesse d'ensemble des électrons.

b) Le ruban est placé dans un champ magnétique uniforme perpendiculaire à son plan ($B = 1$ T). Montrer qu'il apparaît un champ électrique transversal $\vec{\mathcal{E}}_H$. Faire un schéma illustrant les forces auxquelles les électrons sont soumis. Calculer en régime permanent la différence de potentiel U_H apparue entre les bords du ruban; on exprimera U_H en fonction de I , B , n , a et e .

c) On mesure une tension de Hall $U_H = 6,25 \cdot 10^{-6}$ volt, en déduire le nombre n d'électrons libres par unité de volume. La masse atomique du cuivre étant 63,5 g et sa masse volumique 8,9 g.cm⁻³, calculer le nombre moyen d'électrons libres par atome de cuivre.

A 20°C, la conductivité du cuivre est $\sigma = 5,98 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$. Calculer la mobilité μ des électrons et leur vitesse d'ensemble dans le ruban parcouru par le courant d'intensité $I = 10$ A.

d) Evaluer la constante τ . Quelle interprétation physique pouvez-vous donner de cette constante?

3° Le fait que les électrons sont responsables de la conduction dans les métaux a été montré par une expérience de Tolman et Stewart dont le principe est le suivant. On déplace un fil homogène rectiligne de longueur l avec la vitesse constante v_0 dans la direction de son axe. A l'instant zéro on freine brusquement le fil; on supposera que la vitesse décroît linéairement en fonction du temps pendant une durée $T = 0,1$ s.

a) Expliquer qualitativement pourquoi, au bout d'un temps très court, il s'établit au cours du freinage un régime permanent pour lequel il n'y a pas de mouvement d'ensemble des électrons par rapport au fil.

b) Calculer la tension U_T apparue entre les extrémités du fil pendant ce régime. Préciser le signe de cette tension compte tenu du sens de $\mathbf{v}_0$.

c) En pratique le fil de longueur $l = 470$ m est bobiné sur un cylindre de rayon $r = 5$ cm tournant autour de son axe à la vitesse angulaire de 10 500 tours par minute. On mesure $U_T = 1,5 \cdot 10^{-6}$ volt. En déduire le rapport charge sur masse des porteurs libres. Conclusion.

4° Dans un semi-conducteur, il y a deux types de porteurs : les électrons de charge $q_n = -e$ en nombre n par unité de volume, de vitesse d'ensemble $\mathbf{v}_n$ et les « trous » de charge $q_p = +e$ de vitesse d'ensemble $\mathbf{v}_p$ en nombre p par unité de volume.

Par définition : $\mathbf{j} = n q_n \mathbf{v}_n + p q_p \mathbf{v}_p$.

a) Calculer la conductivité σ du silicium intrinsèque à 20°C pour lequel $n = p = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$. Les valeurs absolues des mobilités sont en $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$:

$$\mu_n = 0,145 \left(\frac{300}{T} \right)^{2,6} \quad \mu_p = 4,510 \cdot 10^{-2} \left(\frac{300}{T} \right)^{2,3}$$

où T est la température absolue.

Comparer au cas du cuivre.

b) Dans le cas où un type de porteurs est majoritaire, quels renseignements fournit la mesure de la tension de Hall ?

B. Etude d'un semi-conducteur - Effet photovoltaïque

5° Le silicium est un élément de numéro atomique 14 et de nombre de masse 28. Combien d'électrons y a-t-il dans un atome de silicium ? Connaissant les énergies de première, seconde, troisième, quatrième et cinquième ionisation du silicium :

$$U_1 = 8,2 \text{ eV}, \quad U_2 = 16,3 \text{ eV}, \quad U_3 = 33,5 \text{ eV},$$

$$U_4 = 45,1 \text{ eV}, \quad U_5 = 166,7 \text{ eV}$$

en déduire la constitution électronique externe de cet élément, c'est-à-dire sa valence.

6° Dans le cristal de silicium il y a $N = 5 \cdot 10^{28}$ atomes par m^3 . Le passage de l'atome libre à l'atome lié dans le cristal entraîne une modification des niveaux d'énergie. Pour les électrons périphériques il apparaît une multitude de niveaux d'énergie électroniques groupés en deux bandes d'énergie permises : la bande de valence et la bande de conduction séparées par une région vide de niveaux d'énergie appelée

bande interdite de largeur $E_g = 1,1$ eV (énergie de gap). Chaque niveau d'énergie ne peut être occupé que par deux électrons au maximum. Les bandes d'énergie sont communes à l'ensemble des atomes et sont représentées symboliquement par la fig. 1.

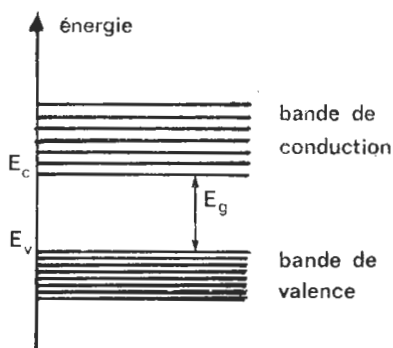


Fig. 1

a) Tout photon ayant une énergie suffisante pourra extraire un électron de la bande de valence et le faire passer dans la bande de conduction. La lumière visible du rayonnement solaire convient-elle comme extracteur ?

Lorsqu'un électron passe dans la bande de conduction, il devient un électron « libre », il laisse dans la bande de valence un trou. Si un autre électron de la bande de valence vient remplacer l'électron manquant, tout se passe comme si un « trou positif » de charge $+e$ s'était déplacé dans le réseau. On admettra que les deux types de porteurs, trous et électrons libres, peuvent être traités comme des particules de même masse m assimilée à la masse de l'électron.

b) On considère le cristal en équilibre à la température absolue T . Étant donné un niveau énergétique quelconque E , la probabilité pour que ce niveau soit occupé par un électron est donnée par la loi de distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/kT}} \quad \begin{array}{l} k \text{ constante de Boltzmann,} \\ E_F \text{ énergie du « niveau de Fermi ».} \end{array}$$

Tracer l'allure des courbes (papier millimétré inutile) représentant la loi $f(E)$ en fonction de E pour $T = 0$ K et $T = 300$ K. On

prendra $\frac{E_F}{k} = 50\,000$ K.

Quelle est la probabilité $\varphi(E)$ pour qu'un niveau énergétique E de la bande de valence soit occupé par un trou ? Représenter graphiquement $\varphi(E)$ en fonction de E pour $T = 0$ K et $T = 300$ K.

7° Dans le silicium intrinsèque en équilibre (indice i signifiant intrinsèque) il y a autant d'électrons libres que de trous. Leurs nombres par unité de volume sont donnés respectivement par :

$$n_i = N_C e^{(E_{Fi} - E_C)/kT} \quad \begin{array}{l} E_{Fi} \text{ énergie du niveau de Fermi,} \\ E_C \text{ énergie minimale de la bande de conduction,} \\ E_V \text{ énergie maximale de la bande de valence,} \end{array}$$

$$p_i = N_V e^{(E_V - E_{Fi})/kT} \quad N_C = N_V = 2 \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

h constante de Planck.

a) Exprimer l'énergie de Fermi E_{Fi} en fonction de E_V et E_C . Situer le niveau de Fermi sur le diagramme de la fig. 1. Comment seront remplies les bandes de valence et de conduction à $T = 0$ K et à une température T ?

b) Exprimer la loi de variation de n_i en fonction de l'énergie de gap E_g et de la température absolue T . Calculer numériquement n_i à 300 K.

8° a) Le semi-conducteur est dopé lorsqu'on remplace dans le cristal quelques atomes de silicium par des atomes d'impuretés dits atomes donneurs ou accepteurs selon qu'ils introduisent des électrons libres en excès (semi-conducteur dopé de type N) ou des trous en excès (semi-conducteur dopé de type P). On admettra que le nombre de porteurs excédentaires est égal au nombre d'atomes d'impuretés.

Dans ces conditions le nombre d'électrons libres et de trous par unité de volume est toujours donné à l'équilibre par :

$$n = N_C e^{(E_F - E_C)/kT} \quad p = N_V e^{(E_V - E_F)/kT}$$

E_F étant le niveau de Fermi du semi-conducteur dopé.

Exprimer le produit np .

b) Calculer les nombres n et p à 300 K dans un cristal de silicium contenant un atome de phosphore (donneur) pour 10^8 atomes de silicium. Justifier les qualificatifs de porteurs majoritaires ou minoritaires dans ce cas.

Si les mobilités ont encore les valeurs indiquées à la 4^e question, quelle est la conductivité de ce cristal à 300 K ?

Quelle est la position de son niveau de Fermi par rapport au niveau de Fermi du silicium intrinsèque ?

Exprimer l'écart en électron-volts.

c) Mêmes questions qu'en b) dans le cas d'un cristal de silicium contenant un atome de bore (accepteur) pour 10^6 atomes de silicium.

9° On réalise une jonction PN (fig. 2) en mettant en contact le semi-conducteur de type P et le semi-conducteur de type N étudiés ci-dessus. Les porteurs diffusent à travers la frontière de la région

où ils sont majoritaires vers la région où ils sont minoritaires. Des électrons et des trous se recombinent. On considère la jonction en circuit ouvert.



ZONE
DE TRANSITION

Fig. 2

a) Justifier qualitativement le fait que cette recombinaison n'a lieu qu'au voisinage de la frontière dans une zone dite de transition et qu'un équilibre s'établit avec une différence de potentiel V_0 entre

les deux régions. Préciser le sens du champ interne $\vec{\mathcal{E}}_i$ apparu dans la zone de transition.

b) Soit p_p la concentration des trous dans la région P ; le nombre de trous par unité de volume susceptibles de franchir la barrière de potentiel V_0 est $p_p e^{-e V_0/kT}$. Calculer à l'équilibre la valeur de V_0 . On fera le calcul numérique avec les valeurs numériques de la question 8° et on comparera aux résultats de cette question.

c) La jonction dans l'obscurité est ainsi traversée par un courant dit de « diffusion » dû aux porteurs majoritaires, de la forme $I_D = I_0 e^{-e V_0/kT}$ et par un courant dû aux porteurs minoritaires appelé

courant de saturation I_S . On adopte comme sens positif celui de $\vec{\mathcal{E}}_i$, dans quel sens circulent ces courants ? Quelle relation y a-t-il entre I_D et I_S ?

10° a) Que se produit-il lorsque la jonction PN est éclairée ? Ce phénomène est appelé *effet photovoltaïque*, il lui correspond un courant photovoltaïque. Comparer à l'effet photoélectrique, préciser analogies et différences.

b) Quel rôle joue une jonction PN éclairée dans un circuit électrique ? La jonction ainsi éclairée débitant sur une « charge » (par exemple, un moteur), il existe à ses bornes une d.d.p. $v = v_P - v_N$. De ce fait, la barrière de potentiel au niveau de la frontière des régions P et N devient $V_0 - v$. Expliquer ce résultat. Au courant photovoltaïque noté I_{CC} se superposent un courant de diffusion I_D et le courant de saturation I_S . Expliquer pourquoi le courant I_S garde pratiquement la même valeur qu'à la question 9°. Indiquer les sens de ces différents courants. Exprimer l'intensité I du courant débité dans le circuit extérieur en fonction de I_{CC} , I_S , v , k et T ; préciser son sens.

C. Générateur à photopiles

11° Le schéma électrique équivalent d'une photopile (fig. 3) est un générateur débitant un courant $i_{CC} = KE$ proportionnel à l'éclairement E (puissance du rayonnement reçu par unité de surface) en parallèle avec une diode polarisée en direct, avec :

$$i_p = i_s (e^{ev/kT} - 1) \quad i_s \text{ est le courant de saturation.}$$

Ecrire l'équation de la caractéristique courant-tension $i = f(v)$ d'une photopile et tracer l'allure du graphe $i = f(v)$ pour $v > 0$. Si au cours d'une utilisation v devenait négatif, quelle serait la caractéristique ?

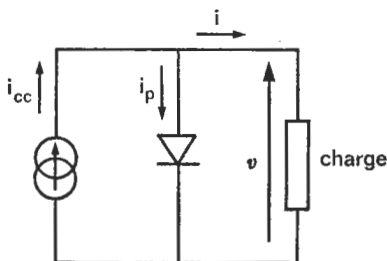


Fig. 3

12° Le graphe (fig. 4) donne les caractéristiques expérimentales à 60°C d'un panneau solaire constitué de 34 cellules de 52 mm de diamètre disposées en série, pour des éclaircements de 1 kW m⁻² et 0,5 kW m⁻².

a) Ecrire l'équation $I = f(V)$ pour le panneau. Déterminer K et i_s à l'aide des données expérimentales des courants de court-circuit et des tensions à vide. Calculer I pour $V = 16$ volts sous 1 kW m⁻². Comment expliquer la différence avec la valeur expérimentale ?

b) Déterminer l'intensité et la tension correspondant au maximum de puissance débitée P_m sous l'éclairciment de 1 kW m⁻². Calculer le rendement photovoltaïque η rapport de P_m à la puissance rayonnée incidente.

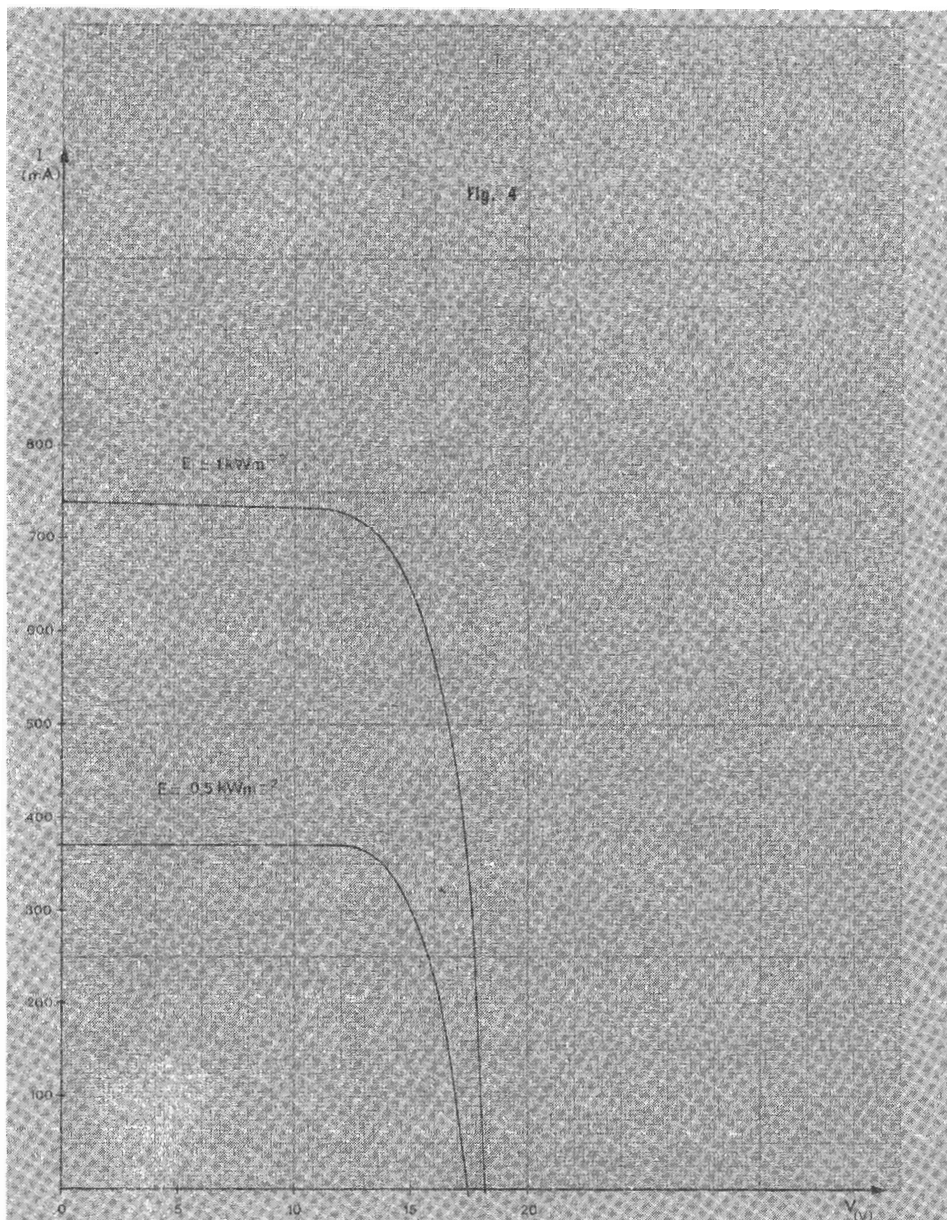
13° Deux panneaux identiques au précédent, montés en série, alimentent une charge résistive de 35 ohms.

a) Quelle est l'intensité du courant débité dans la charge pour un éclairciment des deux panneaux de 1 kW m⁻² (méthode graphique recommandée) ?

b) Même question lorsque par suite d'un effet d'ombre un panneau reçoit 1 kW m⁻² et l'autre 0,5 kW m⁻². Quelles sont les tensions aux bornes de chaque panneau, la puissance débitée par l'ensemble et au niveau de chaque panneau ? Quelle est la conséquence du sous-éclairage d'un panneau ?

c) Pour éviter cette conséquence, on monte une diode idéale en parallèle sur chaque panneau. Préciser sur un schéma le branchement des diodes. Quelles sont l'intensité du courant de charge et la puissance débitée ?

14° On associe plusieurs panneaux pour alimenter un groupe moteur-pompe. Le moteur a une caractéristique courant-tension représentée par l'équation $V = 0,21 I^2$, l'eau est pompée à 18,75 mètres de profondeur, le rendement énergétique de l'installation est de 60 %.



Calculer, en précisant le mode d'association des panneaux, le nombre minimal de panneaux, éclairés sous 1 kW m^{-2} , nécessaires pour obtenir un débit de $7,2 \text{ m}^3$ à l'heure.

D. Limites au rendement d'une photopile

15° Calculer le rendement photonique η_p (rapport de l'énergie nécessaire pour créer autant de paires électrons-trous qu'il y a de photons incidents, à l'énergie incidente) d'une photopile au silicium pour un éclairage de $0,5 \text{ kW m}^{-2}$ en lumière monochromatique de longueur d'onde dans le vide $\lambda = 0,6 \text{ }\mu\text{m}$.

Que devient l'énergie excédentaire des photons incidents ?

16° a) Rappeler la relation entre la pulsation ω et le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ d'une onde électromagnétique plane monochromatique se propageant dans le vide. On admettra que dans le cristal cette relation est conservée en remplaçant la vitesse de la lumière dans le vide par

$$v = \frac{c}{n} \text{ où } n \text{ est l'indice de réfraction du cristal.}$$

b) La vibration des atomes du réseau cristallin autour de leur position d'équilibre se propage à la vitesse v_s . On définit de la même manière que pour un photon le quantum d'énergie d'une onde mécanique ou « phonon » et sa quantité de mouvement. Exprimer l'énergie $\mathcal{E}$ et la quantité de mouvement $\mathbf{P}$ d'un phonon de pulsation Ω et de vecteur d'onde $\mathbf{K}$.

c) Dans un cristal un photon peut créer un phonon. Dans ce processus le photon sera diffusé dans une direction faisant l'angle θ avec la direction incidente, son vecteur d'onde devient $\mathbf{k}'$ et sa pulsation ω' . Exprimer la fréquence des phonons créés en fonction de θ et ω . On tiendra compte du fait que les fréquences phononiques sont toujours très supérieures à la fréquence des phonons créés. Calculer numériquement la fréquence maximale des phonons créés par diffusion d'une lumière monochromatique de longueur d'onde dans le vide $\lambda = 0,6 \text{ }\mu\text{m}$ en supposant $v_s \approx 15 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1}$, $n \approx 3$.

II

CONVERSION THERMIQUE A BASSE TEMPÉRATURE

Pour des températures inférieures à 100°C on choisit des capteurs plans.

17° Etude de l'effet de serre.

Par définition un corps noir est un corps absorbant parfaitement toutes les radiations électromagnétiques et il est en même temps émetteur de rayonnement électromagnétique. La puissance φ rayonnée par unité de surface de corps noir ou flux énergétique à la température absolue T exprimée en W m^{-2} est donnée par l'expression :

$$\varphi = \sigma T^4 \quad \text{avec} \quad \sigma \text{ constante de Stefan.}$$

a) Une plaque noircie, assimilée avec une bonne approximation à un corps noir, posée sur un isolant, reçoit normalement à son plan

un flux d'énergie lumineuse incidente $\varphi_0 = 1 \text{ kW m}^{-2}$. Calculer la température d'équilibre thermique T_0 de la plaque. On négligera toutes les pertes.

b) La plaque noircie est surmontée d'une plaque de verre. Sous l'action du flux solaire φ_0 d'incidence normale, un équilibre thermique s'établit, T_1 étant la température du verre et T'_0 celle de la plaque. Calculer T_1 et T'_0 en supposant que la plaque et le verre rayonnent approximativement comme des corps noirs aux températures T_1 et T'_0 , que le verre est transparent aux rayons solaires et absorbe complètement le rayonnement de la plaque.

c) On dispose n vitres successives identiques à la vitre précédente et toutes parallèles entre elles. Exprimer en fonction de T_0 la température T_n de la dernière vitre (la plus éloignée de la plaque) et la température T_e de la plaque. Que néglige-t-on dans ce calcul simplifié ? Est-il en réalité intéressant de multiplier le nombre de vitres ?

18° Energie fournie par un dispositif solaire (fig. 5).

L'insolateur est constitué d'une surface $S = 1 \text{ m}^2$ de capteurs plein sud d'inclinaison $i = 60^\circ$. Le fluide caloporteur (eau) arrive de la cuve de stockage aux capteurs à la température t_e . Après circulation dans les capteurs, il en sort à la température $t_s = 40^\circ\text{C}$ imposée par un thermostat.

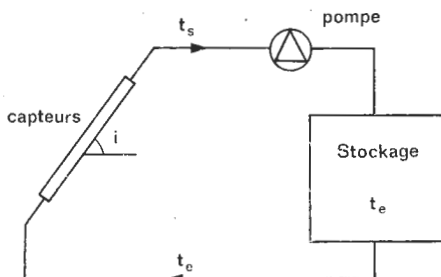


Fig. 5

Pour le calcul de l'énergie fournie par le dispositif pendant une journée, on découpe le temps en tranches d'une heure centrées sur l'heure H (heure solaire) et toutes les grandeurs considérées sont supposées constantes sur l'intervalle de temps compris entre $(H - 1/2)$ et $(H + 1/2)$.

Le tableau ci-après donne la puissance reçue heure par heure en un lieu de latitude 45° un jour de beau temps au mois de mars.

H (h).....	7	8	9	10	11	12
E (Wm^{-2}).....	154	428	678	873	996	1 039

La température extérieure t_a est calculée par la relation :

$$t_a = t_{min} + (t_{max} - t_{min}) \frac{H - H_L}{12 - H_L}$$

entre le lever du soleil $H_L = 6,5$ h et 12 h avec des valeurs symétriques par rapport à midi pour l'après-midi :

$$t_{min} = 4,2^\circ\text{C} \quad t_{max} = 12,8^\circ\text{C}.$$

On pose $t_m = 1/2 (t_e + t_s)$ la température moyenne des capteurs évaluée en début d'heure, c'est-à-dire calculée en prenant la valeur de t_e à l'instant $(H - 1/2)$.

La puissance fournie par les capteurs, exprimée en watts est :

$$P = [\alpha E - K(t_m - t_a)] S \quad \text{si} \quad P > 0 \quad \text{sinon} \quad P = 0$$

avec $\alpha = 0,8$ et $K = 7 \text{ W m}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ caractéristiques des capteurs.

a) Quelle est la signification du terme $K(t_m - t_a)$ dans l'expression de P ?

b) La cuve de stockage de volume $V = 300$ litres, remplie d'eau de chaleur massique $C = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, est à la température t_e à l'instant $(H - 1/2)$. Exprimer t_e température de la cuve à l'instant $(H + 1/2)$ en fonction de t_e et de P .

c) Connaissant $t_{eL} = 20^\circ\text{C}$ à $H_L = 6,5$ h, calculer en Wh l'énergie fournie par le dispositif solaire pendant cette journée.

d) Le débit du fluide caloporteur, commandé par la pompe, est-il constant ?

CONCLUSION : Quels autres domaines d'utilisation de l'énergie solaire connaissez-vous ?

SOLUTION

I

CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE

A. Nature des porteurs de charge dans les solides

1° Dans un modèle macroscopique de la conduction électrique dans un métal, on suppose que, sous l'action d'un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$, les électrons libres se déplacent à la même vitesse d'ensemble $\mathbf{v}$ et subissent de la part du milieu conducteur une force résistante analogue à une force de frottement fluide proportionnelle à leur vitesse.

a) Dans un repère galiléen lié au cristal, la relation fondamentale de la dynamique appliquée à un électron s'écrit :

$$(1) \quad m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q \vec{\mathcal{E}} - \frac{m}{\tau} \mathbf{v}.$$

b) En régime permanent : $\mathbf{v} = \frac{\tau q}{m} \vec{\mathcal{E}}$, d'où la mobilité

des porteurs $\mu = \frac{q}{m} \tau$ (la mobilité ainsi définie est une gran-

deur algébrique) le vecteur densité de courant $\mathbf{j} = \frac{n q^2}{m} \tau \vec{\mathcal{E}}$ et la

conductivité $\sigma = \frac{n q^2}{m} \tau$.

c) D'après l'expression de la force de frottement, la constante τ est homogène à un temps.

2° a) Les porteurs qui traversent la section droite $S = ab$ du conducteur pendant le temps dt sont dans le volume $S v dt$. La charge électrique qui traverse S pendant dt est $n S v q dt$. Par convention, le sens positif du courant est en sens contraire du mouvement des électrons.

$$I = \frac{n S v |q| dt}{dt} \quad I = n e v a b.$$

b) Un électron est soumis à la force de Lorentz $\mathbf{f}_B = q \mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$. Il apparaît un excès d'électrons sur le bord (2) du

ruban et un défaut d'électrons sur le bord opposé (1). Ce déplacement se produit jusqu'à ce que le champ électrique ainsi créé $\vec{\mathcal{E}}_H$ exerce sur chaque électron une force électrostatique opposée à la force de Lorentz $\mathbf{f}_E = q \vec{\mathcal{E}}_H$.

En régime permanent : $q \vec{\mathcal{E}}_H + q (\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}) = 0$,

$$q \mathcal{E}_H - q v B = 0 \quad \mathcal{E}_H = v B$$

$$U_H = b v B \quad \text{d'où} \quad U_H = \frac{I B}{n e a} \quad \left(v = \frac{I}{n e a b} \right)$$

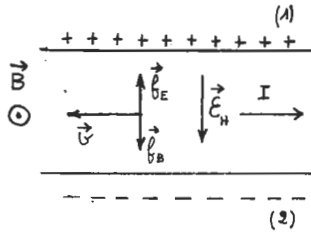


Fig. 1

$$c) \quad U_H = 6,25 \cdot 10^{-6} \text{ V} \quad n = 10^{29} \text{ m}^{-3}.$$

Soit n' le nombre d'atomes de cuivre par unité de volume :

$$n' = \frac{\rho N_A}{M} \quad \text{avec } M = 63,5 \text{ g} \Rightarrow n' = 0,84 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}.$$

Il y a environ un électron libre par atome de cuivre.

$$\sigma = n q \mu \quad \mu = -3,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v = \frac{I}{n e a b} \quad v = 0,63 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}.$$

$$d) \quad \tau = \frac{\mu m}{q} \Rightarrow \tau = 2 \cdot 10^{-14} \text{ s}.$$

La solution de l'équation différentielle (1), en supposant $\vec{\mathcal{E}}$ appliqué à des charges initialement immobiles, est :

$$\mathbf{v} = \frac{\tau q}{m} \vec{\mathcal{E}} (1 - e^{-t/\tau})$$

$\mathbf{v}$ tend vers la solution permanente $\frac{\tau q}{m} \vec{\mathcal{E}}$ et τ est la constante

de temps du régime transitoire. La très faible valeur de τ montre que l'établissement du régime permanent est pratiquement instantanée.

Remarque.

Dans un modèle microscopique où le courant de conduction correspond à une dérive lente et continue des porteurs, qui se superpose à leur mouvement aléatoire beaucoup plus rapide, τ serait le temps moyen entre deux collisions. L'interprétation de la valeur numérique de τ (supérieure au temps de parcours des distances interatomiques) nécessite une description quantique de la conduction.

3° a) Au début du freinage du fil, du fait de leur inertie, les électrons poursuivent leur mouvement de translation. Il en résulte une accumulation de charges négatives vers « l'avant » du fil et un déficit vers « l'arrière » (ce qui se traduit par une charge positive), ce qui a pour effet de créer un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ antagoniste au mouvement des électrons.

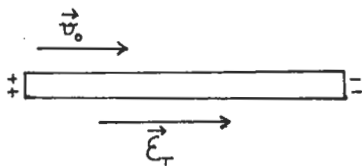


Fig. 2

Le champ $\vec{\mathcal{E}}$ et les collisions sur les ions du réseau ont pour effet de freiner les électrons qui, au bout d'un temps très court, s'immobilisent par rapport au fil.

Pendant ce régime transitoire, l'équation du mouvement d'un électron dans un repère lié au fil est :

$$m \frac{dv}{dt} = -kv + q\vec{\mathcal{E}} - m\mathbf{a}_e$$

où $\mathbf{a}_e$ est l'accélération d'entraînement et où $\vec{\mathcal{E}}$ varie de 0 à $\vec{\mathcal{E}}_T$ valeur de $\vec{\mathcal{E}}$ à la fin du régime transitoire.

Puis apparaît le régime permanent, pendant le freinage du fil, pour lequel le mouvement relatif des électrons par rapport au fil est nul :

$$q\vec{\mathcal{E}}_T - m\mathbf{a}_e = 0.$$

b) Mouvement d'entraînement uniformément décéléré :

$$a_e = \frac{v_0}{T} \Rightarrow \mathcal{E}_T = \frac{m a_e}{q}; \quad U_T = \mathcal{E}_T l \Rightarrow U_T = \frac{m a_e l}{q}.$$

$$c) a_e = \frac{\omega r}{T} \text{ d'où : } \frac{q}{m} = \frac{\omega r l}{T U_T} \Rightarrow \frac{q}{m} = 1,72 \cdot 10^{11} \text{ C kg}^{-1},$$

résultat très proche du rapport $(e/m) = 1,78 \cdot 10^{11} \text{ C kg}^{-1}$ pour un électron. Le signe de U_T donne le signe des porteurs.

4° a) Par définition :

$$\mathbf{j} = n q_n \mathbf{v}_n + p q_p \mathbf{v}_p \quad \text{et} \quad \mathbf{j} = \sigma \vec{\mathcal{E}}$$

$$\sigma = n q_n \mu_n + p q_p \mu_p \quad \text{or} \quad q_n < 0 \quad \mu_n < 0 \quad \mu_p > 0$$

$$\sigma = n e |\mu_n| + p e \mu_p$$

les conductivités s'ajoutent.

Le texte donne les valeurs absolues des mobilités d'où l'on tire : $\sigma = 0,48 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, valeur très inférieure à la conductivité du cuivre.

b) La mesure de la tension de Hall renseigne sur la densité des porteurs majoritaires et le signe de leur charge.

B. Etude d'un semi-conducteur - Effet photovoltaïque

5° L'atome de silicium a 14 électrons dont 4 électrons périphériques vu la forte énergie de cinquième ionisation. Dans le cristal, chaque atome de silicium a ses 4 électrons engagés dans des liaisons de covalence avec 4 atomes de silicium voisins.

6° a) Le photon doit avoir une énergie égale ou supérieure à E_g :

$$\frac{hc}{\lambda} \geq E_g \quad \lambda \leq 1,13 \cdot 10^{-6} \text{ m}.$$

La lumière visible $0,4 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 0,8 \mu\text{m}$ convient comme extracteur.

L'étude en mécanique quantique de la propagation d'un électron dans le cristal conduit à lui attribuer une masse effective m^* qui sera prise ici pour simplifier, égale à la masse d'un électron libre, de même pour les électrons manquants ou trous.

b) La probabilité $f(E)$ d'occupation d'un niveau d'énergie E , donnée par la statistique de Fermi-Dirac, dépend de l'écart

entre E et l'énergie E_F du « niveau de Fermi » qui est une constante caractéristique de la substance et qui varie très peu avec la température.

$$T = 0 \text{ K} \quad \left\{ \begin{array}{ll} E < E_F & f(E) = 1 \\ E > E_F & f(E) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{fig. 3 a})$$

$$T = 300 \text{ K} \quad \left\{ \begin{array}{ll} f(E) = \frac{1}{1 + e^{2,410^{20} E - 166}} \\ E = E_F & f(E) = 1/2 \end{array} \right. \quad (\text{fig. 3 a})$$

Le niveau énergétique E occupé par un trou est l'événement contraire à E occupé par un électron :

$$\varphi(E) = 1 - f(E) \quad \left\{ \Rightarrow \varphi(E) = \frac{1}{1 + e^{-(E - E_F)/kT}} \right. \quad (\text{fig. 3 b})$$

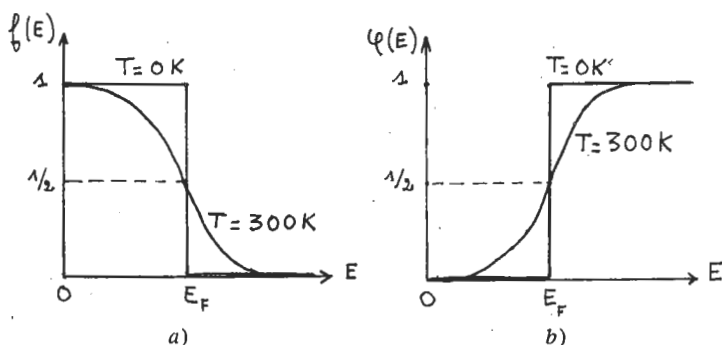


Fig. 3

7° a) Dans le silicium intrinsèque en équilibre $n_i = p_i$:

$$E_{Fi} - E_C = E_V - E_{Fi} \quad E_{Fi} = \frac{E_V + E_C}{2}.$$

Le niveau de Fermi E_{Fi} est au milieu de la bande interdite.

D'après la loi $f(E)$, au zéro absolu, tous les états de la bande de valence sont occupés et la bande de conduction est vide. A la température T , par agitation thermique, des électrons passent dans la bande de conduction et la bande de valence est incomplètement remplie.

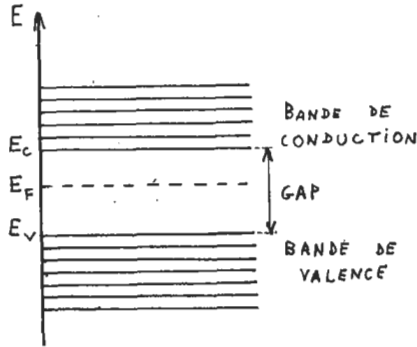


Fig. 4

$$b) n_i = p_i = 2 \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-E_g/2 k T} \Rightarrow n_i = 1,4 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}.$$

$$8^\circ \quad a) \quad n p = N_C N_V e^{-E_g/kT} \quad \text{ou} \quad n p = n_i^2 = K(T).$$

Le produit $n p$ ne dépend que de E_g et de T , il est indépendant de la concentration en impuretés : à une température donnée, l'introduction d'atomes étrangers pour augmenter n entraînera une diminution de p .

b) Un atome de phosphore pentavalent substitué à un atome de silicium introduit un électron supplémentaire dont le niveau d'énergie est très proche du niveau inférieur E_C de la bande de conduction dans laquelle cet électron passera facilement à 300 K. L'atome de phosphore devient ainsi un ion positif fixe dans le réseau.

Soit N_D le nombre d'atomes donneurs par unité de volume supposés tous ionisés. L'électroneutralité du cristal s'écrit :

$$n = N_D + p \quad \text{avec} \quad n p = n_i^2$$

or :

$$N_D = \frac{N}{10^8} \Rightarrow N_D = 5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}; \quad p < n_i$$

ce qui entraîne que : $N_D \gg p$

$$\text{d'où :} \quad n \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3} \quad \text{et} \quad p \approx \frac{n_i^2}{N_D}$$

$$\text{soit :} \quad p \approx 4 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-3};$$

les électrons libres sont les porteurs majoritaires :

$$\sigma = n e |\mu_n| + p e \mu_p \Rightarrow \sigma = 11,6 \, \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}.$$

La présence d'impuretés augmente la conductivité :

$$\frac{n_i}{n} = e^{E_{Fi} - E_F / kT} \quad E_F = E_{Fi} + kT \ln \frac{n}{n_i}. \text{ Numériquement : } E_F - E_{Fi} = 0,27 \text{ eV ; le niveau de Fermi s'élève.}$$

c) Un atome de bore trivalent substitué à un atome de silicium empruntera, pour établir 4 liaisons, un électron à un atome de silicium voisin. La présence du bore fait apparaître un niveau d'énergie supplémentaire très proche du niveau E_V . C'est donc un électron de la bande de valence du silicium qui passera sur ce niveau créant un trou et l'atome de bore devient un ion négatif fixe dans le réseau.

Soit N_A le nombre d'atomes accepteurs par unité de volume, supposés tous ionisés.

$$p' = n' + N_A, \quad N_A = \frac{N}{10^6} \Rightarrow N_A = 5 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3} \quad N_A \gg n'$$

$$\text{d'où : } p' \simeq N_A \quad \text{et} \quad n' \simeq \frac{n_i^2}{N_A} \quad n' \simeq 4 \cdot 10^9 \text{ m}^{-3};$$

les trous sont les porteurs majoritaires :

$$\sigma' = n' e |\mu_n| + p' e \mu_p \quad \sigma' = 360 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$E_F = E_{Fi} + kT \ln \frac{p_i}{p'} \quad E_F - E_{Fi} = -0,39 \text{ eV.}$$

Le niveau de Fermi s'abaisse.

Remarque.

$$E_F - E_{F'} = kT \ln \frac{N_D N_A}{n_i^2}. \text{ Numériquement : } E_F - E_{F'} = 0,66 \text{ eV.}$$

9° a) La diffusion des porteurs majoritaires laisse du côté P un excès de charges $-$ (atomes accepteurs ionisés) et du côté N un excès de charges $+$ (atomes donneurs ionisés). Il en résulte un champ électrique $\vec{\mathcal{E}}_i$ dirigé de N vers P qui s'oppose à la diffu-

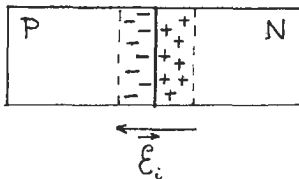


Fig. 5

sion des porteurs majoritaires. Donc cette double couche de charges n'existe qu'au voisinage de la frontière et il y a une variation brusque du potentiel dans la zone de transition $V_0 = V_N - V_P$, V_N et V_P désignant les potentiels des régions N et P.

V_0 est une *barrière de potentiel* pour les porteurs majoritaires, par contre $\vec{\mathcal{E}}_i$ favorise le passage des porteurs minoritaires.

b) A l'équilibre, en circuit ouvert, le courant total traversant la jonction est nul : le courant de diffusion des porteurs majoritaires est compensé par un courant en sens inverse des porteurs minoritaires. Il y a autant de trous franchissant la jonction dans un sens et dans l'autre. Soit p_N la concentration des trous dans la région N :

$$p_N = p_P e^{-eV_0/kT} \quad \text{or} \quad p_P \simeq N_A, \quad n_N \simeq N_D, \quad p_N \simeq \frac{n_i^2}{N_D},$$

$$\text{d'où : } V_0 = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2}. \quad \text{Numériquement : } V_0 = 0,66 \text{ volt ;}$$

eV_0 est égal à la différence des énergies des niveaux de Fermi dans les régions N et P avant réalisation de la jonction.

c) Soit I_D le courant de diffusion des porteurs majoritaires de P vers N et I_S le courant de saturation dû aux porteurs minoritaires de N vers P :

$$I_D = I_S \quad \text{d'où : } I_S = I_0 e^{-eV_0/kT}.$$

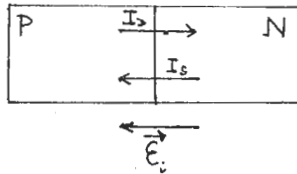


Fig. 6

10° a) Lorsque la jonction PN est éclairée, il y a création de paires électrons-trous. L'entraînement de ces porteurs par le champ $\vec{\mathcal{E}}_i$ a un effet global équivalent à un courant de N vers P à travers la jonction, dit *courant photovoltaïque*, noté I_{CC} .

Comme dans l'effet photoélectrique on note le rôle de la lumière pour créer les porteurs de charge et la nécessité d'un champ électrique pour les entraîner, mais l'effet photovoltaïque en diffère par la présence de deux types de porteurs et l'origine du champ $\vec{\mathcal{E}}_i$, champ interne dû à la dissymétrie de la jonction et non pas créé pour une source de tension extérieure.

b) Dans un circuit électrique, la jonction PN éclairée joue le rôle d'un générateur. La jonction débitant sur une charge, si le potentiel de la zone P s'élève de v par rapport à celui de la zone N, la barrière de potentiel $V_0 = V_N - V_P$ en circuit ouvert s'abaisse de v et devient $V_0 - v$.

La diffusion des porteurs majoritaires augmente, le courant de diffusion est : $I_D = I_0 e^{-e(V_0 - v)/kT}$.

Le courant de saturation est inchangé car les porteurs mineurs sont encore tous entraînés.

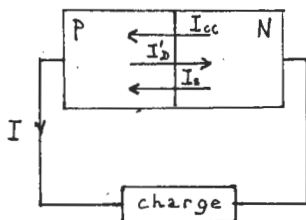


Fig. 7

$$I_S = I_0 e^{-eV_0/kT}$$

$$I = I_{CC} + I_S - I_D$$

$$I = I_{CC} + I_S (1 - e^{ev/kT}).$$

I circule dans le circuit extérieur de P vers N.

C. Générateur à photopiles

11°

$$i = i_{CC} - i_P$$

$$i = i_{CC} - i_S (e^{ev/kT} - 1).$$

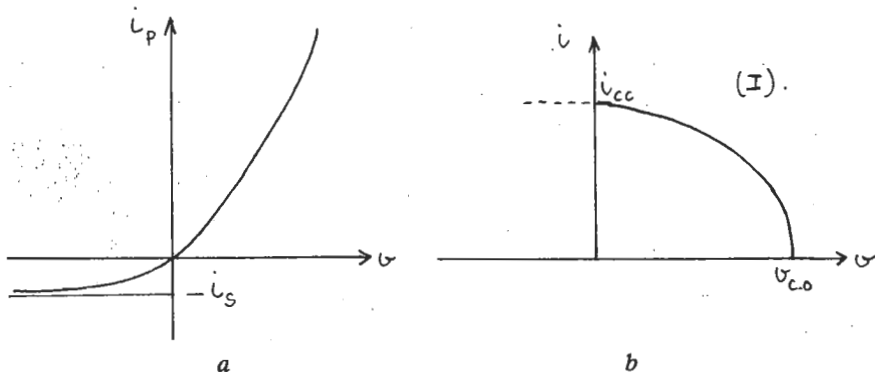


Fig. 8

Pour $v = 0$: $i = i_{cc}$, c'est le courant de court-circuit.

Pour $i = 0$: $v = v_{c.o.}$, tension en circuit ouvert.

Le quadrant (I) est la région d'utilisation normale en générateur (fig. 8).

Si v devenait négatif, la diode serait traversée par un très faible courant inverse $i_p \simeq -i_s$ et pratiquement $i \simeq i_{cc}$.

12° a) Les n cellules disposées en série sont traversées par le même courant $I = i$ ($I_s = i_s$ et $I_{cc} = i_{cc}$).

La différence de potentiel aux bornes du panneau est : $V = n v$, d'où :

$$I = I_{cc} - I_s (e^{eV/n kT} - 1).$$

On lit sur le graphe pour $E = 1 \text{ kW m}^{-2}$, $I_{cc} = 0,74 \text{ A}$ et pour $E' = 0,5 \text{ kW m}^{-2}$, $I'_{cc} = 0,37 \text{ A}$ d'où $K = 0,74 \text{ A m}^2 \text{ kW}^{-1}$.

D'autre part, pour $E = 1 \text{ kW m}^{-2}$, $V_{co} = 18,2 \text{ V}$ d'où : $I_s = 5,96 \cdot 10^{-9} \text{ A}$.

Pour $V = 16 \text{ volts}$, $I = 0,662 \text{ A}$ et par lecture sur le graphe : $I = 0,570 \text{ A}$. L'écart est dû à la résistance interne du panneau.

b) A partir des valeurs expérimentales de V et I lues sur le graphe, on calcule $P = VI$. Le maximum de puissance débitée sous 1 kW m^{-2} à 60°C est $P_m = 9,72 \text{ W}$ pour $V = 14,3 \text{ V}$, $I = 0,68 \text{ A}$.

La puissance reçue par les 34 cellules de surface totale S est :

$$P_{inc} = ES \quad \text{soit} \quad P_{inc} = 72,2 \text{ W}$$

et le rendement photovoltaïque : $\eta = \frac{P_m}{P_{inc}} \Rightarrow \eta = 0,135$.

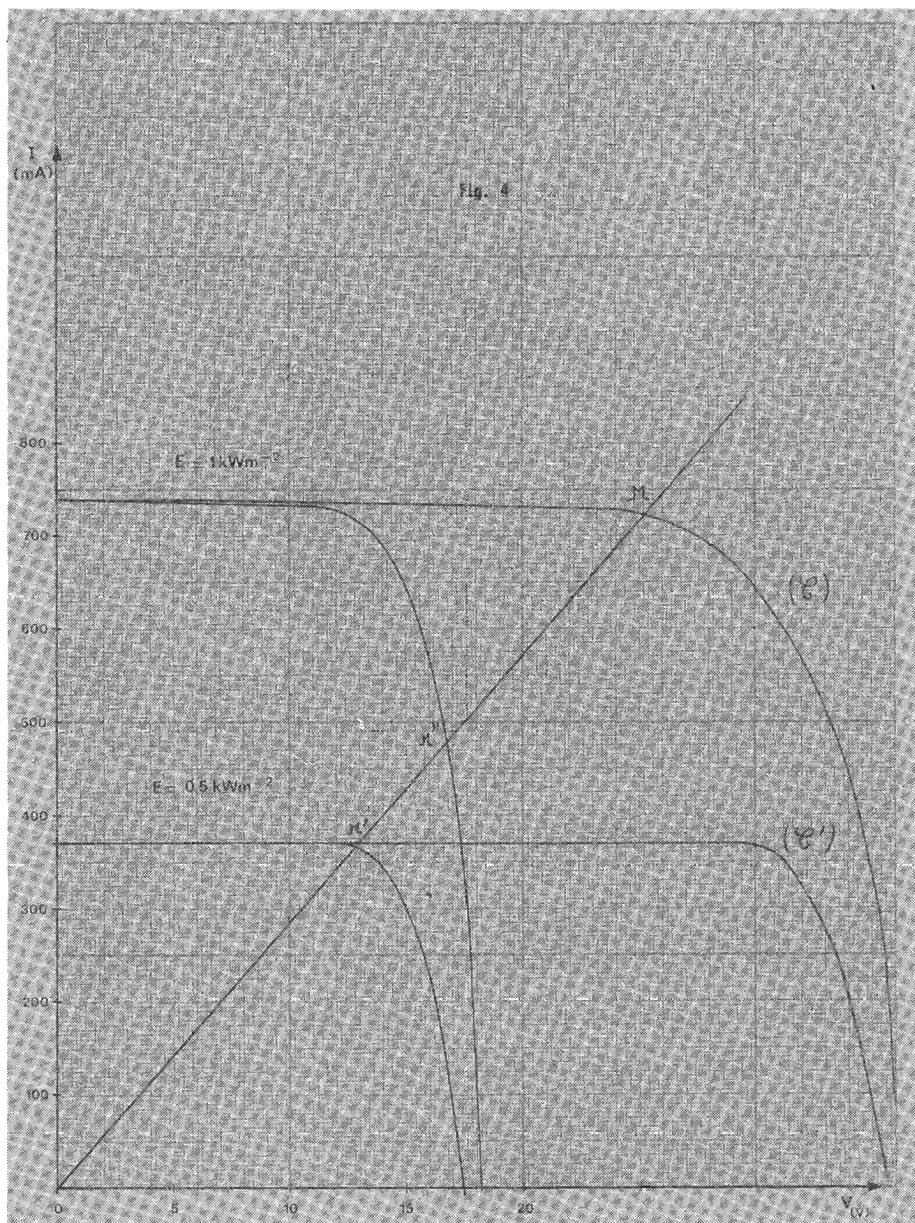
13° a) On construit la caractéristique courant - tension (courbe C) de l'association série, en additionnant les tensions aux bornes de chaque panneau traversé par la même intensité, puis

la caractéristique $i = \frac{1}{R} u$ de la charge résistive. Le point de

fonctionnement M est à l'intersection de ces deux caractéristiques, soit :

$$I = 0,725 \text{ A}, \quad V = 25,2 \text{ V}.$$

b) Soit (1) le panneau éclairé sous 1 kW m^{-2} et (2) le panneau éclairé sous $0,5 \text{ kW m}^{-2}$. Le courant débité est limité par le panneau (2). On construit la nouvelle caractéristique (C') de



l'association série. Les coordonnées du point de fonctionnement M' sont :

$$I = 0,37 \text{ A}, \quad V = 13 \text{ V}.$$

Pour cette intensité, la tension aux bornes du panneau (1) est : $V_1 = 17,4 \text{ V}$. Par différence, on obtient la tension aux bornes du panneau (2) qui serait lue sur la partie $V < 0$ de sa caractéristique : $V_2 = -4,4 \text{ V}$.

Puissance débitée par l'ensemble : 4,81 W, puissance débitée par le panneau (1) : 6,44 W et puissance reçue par le panneau (2) : 1,63 W. Le panneau (2) devient récepteur.

c) On branche en parallèle sur chaque panneau une diode de protection selon le montage ci-après (fig. 9) ; ainsi, dès que le panneau (2) devient récepteur, la diode D_2 conduit et le panneau (2) est isolé. De même pour le panneau (1).

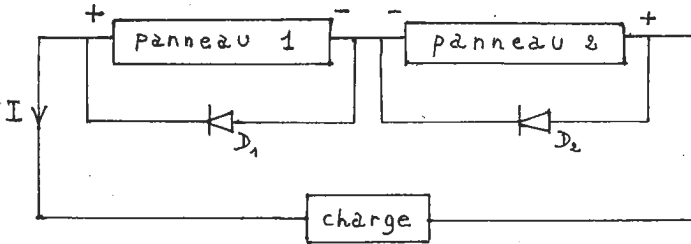


Fig. 9

Le point de fonctionnement est M'' : $I = 0,480 \text{ A}$ $V = 16,8 \text{ V}$, et la puissance débitée par le panneau (1) seul vaut 8,06 W.

14° La puissance nécessaire pour obtenir un débit volumique $D = 7,2 \text{ m}^3$ à l'heure, d'eau ($\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$) pompée à la profondeur h est :

$$P \doteq \rho D g h \quad \text{soit :} \quad P = 367,9 \text{ W}.$$

Les panneaux doivent fournir la puissance $P' = \frac{P}{0,6} = 613,1 \text{ W}$ au moteur.

$$P' = V I \quad \text{avec} \quad V = 0,21 I^2$$

d'où :

$$I = 14,3 \text{ A} \quad \text{et} \quad V = 42,9 \text{ V}.$$

Pour que chaque panneau fournisse sa puissance maximale (sous 1 kW m^{-2}), il doit être traversé par $I_m = 0,68 \text{ A}$ et supporter $V_m = 14,3 \text{ V}$, d'où l'association des panneaux ;

en parallèle :
$$n = \frac{I}{I_m} \Rightarrow n = 21,$$

en série :
$$n' = \frac{V}{V_m} \Rightarrow n' = 3,$$

soit 63 panneaux au minimum.

D. Limites au rendement d'une photopile

15° Pour une photopile de 52 mm de diamètre éclairée sous $0,5 \text{ kW m}^{-2}$, la puissance incidente est $P = 1,06 \text{ W}$ à laquelle correspond un nombre n de photons monochromatiques de lon-

gueur d'onde dans le vide λ
$$n = \frac{P\lambda}{hc}.$$

L'énergie nécessaire pour la création de n paires trou-électron est $n E_g$ d'où :
$$\eta_p = \frac{n E_g}{P} = \frac{\lambda E_g}{hc} \text{ soit } \eta_p = 0,53.$$

L'excès d'énergie est cédée aux électrons et trous créés, ou perdue en chaleur (vibrations des atomes du cristal).

Remarque.

Le rendement théorique (rapport de l'énergie électrique obtenue à l'énergie incidente) ne dépasse pas 20 % pour diverses raisons : réflexion de photons, recombinaison de paires électron-trou, vibrations des atomes du cristal.

16° a) Soit $\mathbf{u}$ un vecteur unitaire dans la direction de propagation $\mathbf{k} = \frac{\omega}{c} \mathbf{u}$. On admettra que, dans le cristal, $\mathbf{k} = \frac{\omega}{v} \mathbf{u}$.

b) Par analogie avec le photon, le phonon a une énergie $\mathcal{E} = \hbar\omega = \hbar\Omega$ et une quantité de mouvement : $\mathbf{P} = \hbar\mathbf{K}$ avec :
$$\mathbf{K} = \frac{\Omega}{v_s} \mathbf{u}.$$

c) Du fait de la conservation de l'énergie : $\hbar\omega = \hbar\omega' + \hbar\Omega$ et de la conservation de la quantité de mouvement :

$$\hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}' + \hbar\mathbf{K}.$$

Or, $\omega \simeq \omega' \gg \Omega$ donc $k \simeq k'$: le triangle des vecteurs d'onde est isocèle (fig. 10).

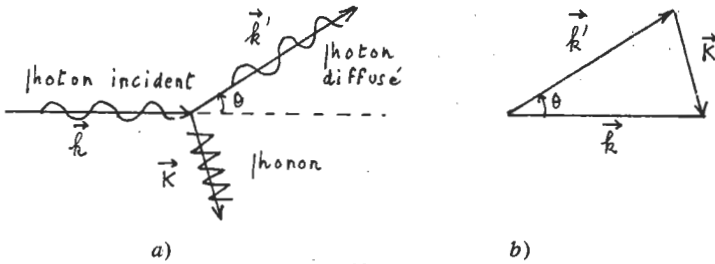


Fig. 10

$$K \simeq 2k \sin \frac{\vartheta}{2} \quad \text{ou} \quad \frac{\Omega}{v_s} = 2 \frac{\omega n}{c} \sin \frac{\vartheta}{2}$$

$$f = \frac{\omega n v_s}{\pi c} \sin \frac{\vartheta}{2}.$$

La fréquence maximale correspond à $\vartheta = \pi$ soit $f = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

II

CONVERSION THERMIQUE A BASSE TEMPÉRATURE

17° Etude de l'effet de serre.

a) A l'équilibre, le flux énergétique est égal à la puissance reçue par unité de surface.

$$\varphi_0 = \sigma T_0^4 \Rightarrow T_0 = 364 \text{ K.}$$

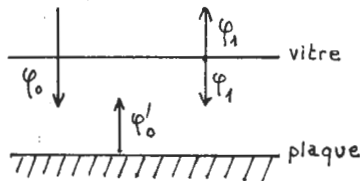


Fig. 11

b) Conditions d'équilibre :

— de la plaque noircie : $\varphi_0 + \sigma T_1^4 = \varphi'_0 = \sigma T_0^4$

— de la vitre : $2 \sigma T_1^4 = \varphi'_0$

d'où :

$$T_1 = T_0 \quad \text{et} \quad T'_0 = 2^{1/4} T_0 \Rightarrow T'_0 = 433 \text{ K.}$$

- c) Equilibre de la n^{ieme} vitre : $2 T_n^4 = T_{n-1}^4$
 équilibre de la $(n-1)^{\text{eme}}$ vitre : $2 T_{n-1}^4 = T_n^4 + T_{n-2}^4$ } par addition
 équilibre de la 1^{re} vitre : $2 T_1^4 = T_e^4 + T_e^4$ } $T_n^4 + T_1^4 = T_e^4$
 équilibre de la plaque : $T_1^4 + T_0^4 = T_e^4$

soit : $T_n = T_0 = 364 \text{ K}$.

Par additions successives des conditions d'équilibre des vitres, on trouve :

$$\left. \begin{array}{l} 2 T_n^4 = T_{n-1}^4 \\ T_n^4 + T_{n-1}^4 = T_{n-2}^4 \\ T_n^4 + T_2^4 = T_1^4 \\ T_n^4 + T_1^4 = T_e^4 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{par addition } (n+1) T_n^4 = T_e^4 \\ T_e = (n+1)^{1/4} T_0. \end{array}$$

Ce calcul simplifié néglige l'absorption du verre qui croît avec le nombre de vitres, les réflexions sur les vitres, les réflexions multiples dans les vitres et les déperditions par conduction et convection. Multiplier le nombre des vitres augmente les pertes ; en pratique le maximum de l'effet de serre est atteint avec trois vitres [voir (5)].

18° Energie fournie par un dispositif solaire.

a) Le terme $K(t_m - t_a)S$ proportionnel à la surface des capteurs et à la différence de température entre capteurs et milieu extérieur est un terme de fuites. K est le coefficient de pertes énergétiques du capteur.

b) $\tau = 1$ heure. $P\tau = qCV(t'_e - t_e)$, soit :

$$t'_e = t_e + \frac{P\tau}{qCV} = t_e + \frac{P \times 3600}{4,18 \cdot 10^3 \times 300 \cdot 10^{-3} \times 10^3}$$

d'où :

$$t'_e = t_e + \frac{P}{348,3}.$$

c)

H	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
E Wm ⁻²	154	428	678	873	996	1039	996	873	678	428	154
t_a °C	5,0	6,6	8,1	9,7	11,2	12,8	11,2	9,7	8,1	6,6	5,0
t_e °C	20	20	20,5	21,6	23,2	25,1	27,1	28,9	30,4	31,4	31,8
t_m °C ..	30	30	30,3	30,8	31,6	32,6	33,6	34,5	35,2	35,7	35,9
P (W) ..	0	178,3	387,4	550,5	654,2	693,0	640,6	524,9	352,8	138,4	0

au total 4 120 Wh par jour.

d) Le débit du fluide caloporteur n'est pas constant car

le rapport $\frac{P}{t_s - t_e}$ varie avec l'heure.

CONCLUSION : Parmi les nombreuses utilisations de l'énergie solaire, on peut citer la réalisation de hautes températures dans les fours solaires, l'alimentation électrique des balises et satellites, et dans l'avenir peut-être, la production d'électricité par des centrales solaires.

Annie REMANDE,
(Lycée Louis-le-Grand, Paris)
et les membres du Jury.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) *Energie solaire*. B.U.P. n° 586, juillet-août-septembre 1976.
 - (2) Revue du Palais de la Découverte : *Aujourd'hui, l'énergie solaire*. Numéro spécial 26, février 1983.
 - (3) W. PALZ : *L'électricité solaire*. Dunod, U.N.E.S.C.O., 1981.
 - (4) F. JUSTER : *Les cellules solaires*. Editions techniques et scientifiques françaises.
 - (5) G. RITOUX : *Optimum de l'effet de serre*. B.U.P. n° 642, mars 1982.
-

C.A.P.E.S.

SESSION DE 1983

COMPOSITION DE PHYSIQUE AVEC APPLICATIONS

(Durée : 5 heures)

Les candidats doivent exposer leurs connaissances avec concision, dans le cadre précis des questions posées, en veillant à équilibrer leurs développements.

Le problème, qui porte sur quelques aspects des lasers et de leurs applications, est divisé en quatre parties totalement indépendantes. Les différentes questions se situent dans un éventail ouvert de difficultés ; il est déconseillé de négliger celles qui paraissent faciles.

Il sera tenu grand compte des qualités d'exposition et de soin.

DONNÉES NUMÉRIQUES :

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \cdot 10^8$ m/s.

Constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J. s.

Charge élémentaire : $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C.

Masse de l'électron : $m = 0,911 \cdot 10^{-30}$ kg = 0,511 MeV/c² (écrire qu'un électron a une masse $m = 0,511$ MeV/c² équivaut à écrire que $mc^2 = 0,511$ MeV).

Propriétés physiques de l'aluminium :

- Température de fusion : $T_f = 933$ K.
- Température de vaporisation sous la pression atmosphérique normale : $T_v = 2740$ K.
- Chaleur latente de fusion : $L_f = 397$ kJ/kg.
- Chaleur latente de vaporisation à 2740 K : $L_v = 10\,500$ kJ/kg.
- Masse volumique du solide : $\mu = 2\,699$ kg/m³.
- Chaleur massique du solide : $c_s = 900$ J. kg⁻¹. K⁻¹.
- Chaleur massique du liquide : $c_l = 1\,090$ J. kg⁻¹. K⁻¹.

On ne tient pas compte des variations de μ , c_s et c_l en fonction de la température.

I. USINAGE PAR LASER

Nous étudions dans cette première partie du problème la découpe par vaporisation d'une couche conductrice mince utilisée en microélectronique.

La couche conductrice est une feuille d'aluminium horizontale, d'épaisseur constante E , déposée sur un substrat thermiquement iso-

lant. Elle reçoit, perpendiculairement à sa surface, un faisceau laser homogène, de section d'aire s et de puissance moyenne P ; sa température initiale, avant irradiation, est T_0 . On opère sous la pression atmosphérique normale.

I.1.1. Énoncer le premier principe de la thermodynamique.

I.1.2. Un système thermodynamique subit une transformation à pression constante. Écrire la relation liant la variation de son enthalpie à la quantité de chaleur qu'il échange avec le milieu extérieur.

I.1.3. Définir la chaleur latente de changement d'état d'un corps pur.

I.2. La feuille d'aluminium est immobile par rapport au faisceau laser qui irradie un volume cylindrique de section s et de hauteur E . On suppose que le rayonnement incident est totalement absorbé et que la température de la région irradiée est uniforme à chaque instant. On ne tient pas compte des échanges de chaleur entre la zone irradiée et les régions voisines.

Déterminer la durée minimale d'éclairement de la zone irradiée correspondant aux transformations thermodynamiques suivantes :

I.2.1. t_1 pour l'échauffement de l'aluminium de la température T_0 à la température de fusion T_f .

I.2.2. t_2 pour la fusion de l'aluminium.

I.2.3. t_3 pour la transformation de l'aluminium solide à la température T_0 en aluminium, vapeur à la température T_v .

I.3. Application numérique.

On désire réaliser l'opération précédente (I.2.3.) en $t_3 = 10^{-3}$ s. Quelle est la puissance P nécessaire ? Un laser hélium-néon de commercialisation courante conviendrait-il ?

Données : propriétés physiques de l'aluminium rappelées au début de l'énoncé :

$$E = 0,50 \text{ } \mu\text{m} ; \quad s = 0,20 \text{ mm}^2 ; \quad T_0 = 290 \text{ K.}$$

I.4. La feuille d'aluminium est animée d'un mouvement de translation uniforme perpendiculaire au faisceau laser.

I.4.1. Déterminer v_m , la vitesse linéaire maximale de découpe de la feuille d'aluminium, que l'on peut obtenir par vaporisation du métal au moyen de ce laser. On exprimera v_m en fonction de t_3 et de s , puis on en donnera la valeur numérique.

I.4.2. La vitesse maximale de découpe est en fait inférieure à la valeur v_m calculée précédemment. Quelle est, parmi les hypothèses simplificatrices énoncées en I.2., celle qui s'écarte le plus de la réalité ?

II. LÉVITATION OPTIQUE

Cette seconde partie du problème porte sur la suspension verticale d'une sphère dans un faisceau laser, technique utilisée dans certaines expériences de fusion thermonucléaire.

Le faisceau laser, cylindrique, homogène, d'axe vertical, de section s , de fréquence ν et de puissance P est dirigé vers le haut sur une

particule sphérique dont le diamètre $2r$ est très inférieur au diamètre du faisceau.

On suppose que la particule est en lévitation au sein du faisceau, c'est-à-dire en équilibre par rapport à un référentiel terrestre, sous l'action de son poids et de la force résultant de ses interactions avec le faisceau laser.

II.1.1. Donner l'expression liant l'énergie E d'un photon à la fréquence du rayonnement électromagnétique associé.

II.1.2. Exprimer la quantité de mouvement $\mathbf{p}$ d'un photon en fonction du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ de l'onde associée. Ecrire la relation liant E et p .

II.2. Soit d^2n le nombre de photons traversant pendant une durée dt un élément de surface ds normal au faisceau incident. La quantité :

$$\Phi = \frac{d^2n}{ds \cdot dt}$$

est appelée débit de fluence du faisceau de photons.

Montrer que :

$$\Phi = \frac{P}{h s v}$$

(h désigne la constante de Planck).

II.3. On suppose que la particule en lévitation est totalement absorbante.

On note c la célérité de la lumière et $\mathbf{j}_2$ (fig. 1) le vecteur unitaire définissant la direction et le sens de propagation des photons incidents.

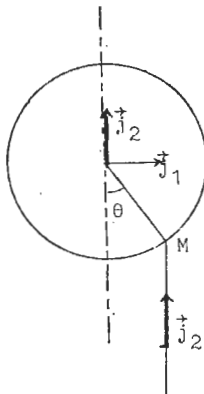


Fig. 1

II.3.1. Exprimer en fonction de r , s , P , c et $\mathbf{j}_2$ la force $\mathbf{F}_1$ exercée par le faisceau sur la particule en lévitation.

II.3.2. Soit μ_a la masse volumique de la particule et g_0 l'accélération de la pesanteur au lieu de l'expérience. Calculer la valeur P_1 de la puissance P permettant d'obtenir la lévitation.

Application numérique :

$$r = 1,0 \text{ } \mu\text{m}; \quad \mu_a = 2,5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}; \quad g_0 = 9,80 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}; \\ s = 0,20 \text{ mm}^2.$$

II.3.3. Donner l'expression de l'énergie dE absorbée par la particule pendant une durée dt .

II.3.4. On suppose qu'à chaque instant la température T de la particule est uniforme et que l'énergie absorbée est intégralement transformée en chaleur.

Calculer $\frac{dT}{dt}$, l'élévation de température que subit la particule par

unité de temps et exprimer le résultat en fonction de P_1 , s , r , μ_a et c_a qui désigne la chaleur massique de la substance absorbante, puis en fonction de g_0 , c et c_a .

Calculer numériquement $\frac{dT}{dt}$, sachant que $c_a = 750 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Quelle conclusion tirez-vous de ce résultat ?

II.4. On suppose maintenant que la particule en lévitation est parfaitement réfléchissante.

II.4.1. Un photon se déplaçant suivant la droite de vecteur unitaire $\mathbf{j}_2$ se réfléchit sur la particule en un point M repéré par l'angle ϕ . Déterminer, en fonction de ϕ , v , c , h , j_1 et j_2 (fig. 1), la variation de quantité de mouvement $\Delta \mathbf{p}$ du photon.

II.4.2. Déterminer $\Delta \mathbf{P}$, la variation de la quantité de mouvement totale des photons qui se réfléchissent sur la particule pendant une durée très brève Δt .

En déduire la force $\mathbf{F}_2$ que le faisceau exerce sur la particule.

II.4.3. Calculer la valeur P_2 de la puissance P permettant d'obtenir la lévitation. Comparer P_2 à P_1 .

II.5. En réalité, la sphère n'est pas parfaitement réfléchissante ; elle absorbe une fraction τ des photons qui l'atteignent.

II.5.1. En supposant que τ est indépendant de ϕ , déterminer la valeur P_3 de la puissance P qui permet d'obtenir la lévitation de la sphère.

II.5.2. La valeur minimale de τ est de l'ordre de 10^{-2} . Dans ces conditions, l'expérience de lévitation est-elle réalisable ? Pourquoi ?

II.5.3. Quel type de substances pourrait-on utiliser pour constituer la sphère afin que la lévitation dans le faisceau laser soit possible ?

III. TRANSMISSIONS PAR FIBRES OPTIQUES

La troisième partie du problème aborde l'étude des fibres optiques, voies de transmission d'information, sous la forme de faisceau laser modulé par exemple.

III.1.1. Rappeler les lois de Descartes de la réfraction.

Quand y a-t-il réflexion totale à la surface de séparation de deux milieux transparents, homogènes et isotropes ?

III.1.2. On considère un milieu transparent et isotrope formé de couches homogènes séparées par des dioptries plans parallèles.

Un rayon lumineux $\mathcal{R}$ se propageant dans ce milieu fait avec Oy , la normale commune aux dioptries, un angle i_p dans la $p^{ième}$ couche dont l'indice est n_p (fig. 2).

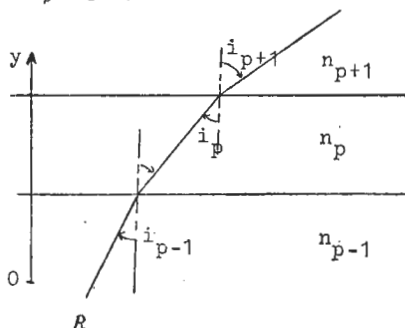


Fig. 2

Montrer que la trajectoire du rayon $\mathcal{R}$ est plane.

Ecrire la relation liant n_p , n_{p+1} , i_p et i_{p+1} .

En déduire un invariant de la propagation.

III.1.3. Un rayon lumineux $\mathcal{R}$ se propage dans un milieu transparent et isotrope dont l'indice n varie continûment ; les surfaces équi-indices sont des plans d'équation $y = c^{te}$. On désigne par i l'angle que fait la tangente en M au rayon avec Oy (fig. 3).

Montrer que la quantité $n \sin i$ est invariante le long du trajet du rayon lumineux.

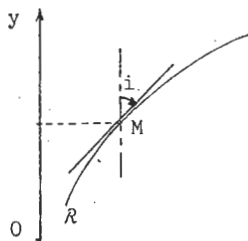


Fig. 3

III.2. Une fibre optique cylindrique d'axe Ox est constituée d'un cœur transparent, homogène et isotrope, d'indice de réfraction n_1 , entouré d'une gaine, elle aussi transparente, homogène et isotrope,

dont l'indice de réfraction n_2 est inférieur à n_1 (fig. 4). On désigne par R le rayon du cœur.

Soit un rayon lumineux $\mathcal{R}$ situé dans un plan contenant l'axe Ox .

III.2.1. Montrer que $\mathcal{R}$ ne peut se propager à l'intérieur de la fibre que si l'angle d'incidence i (fig. 4) est supérieur à un angle i_0 que l'on déterminera en fonction de n_1 et n_2 .

Préciser les caractéristiques géométriques du rayon $\mathcal{R}$.

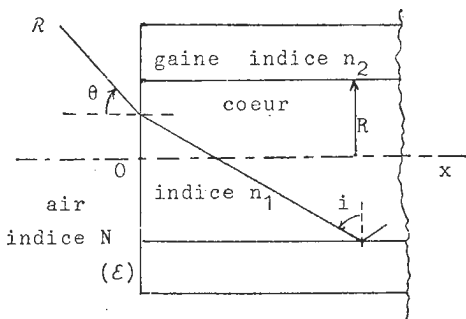


Fig. 4

III.2.2. La face d'entrée ($\mathcal{G}$) de la fibre est plane et normale à l'axe Ox . On désigne par θ l'angle que fait dans l'air le rayon $\mathcal{R}$ avec la normale à ($\mathcal{G}$).

Déterminer en fonction de n_1 , n_2 et N l'angle θ_0 correspondant à i_0 .

III.2.3. On donne :

$$N = 1,00; \quad n_1 = 1,50 \quad \text{et} \quad \frac{n_2}{n_1} = 0,99.$$

Calculer i_0 et θ_0 .

III.3. On suppose à présent que l'indice du cœur varie continûment lorsque l'on s'éloigne de l'axe de la fibre; à la distance y de cet axe, l'indice a pour valeur :

$$n_1 = n_0 - ay^2.$$

III.3.1. Sachant que n_1 prend la valeur n_2 pour $y = R$, déterminer a en fonction de n_0 , n_2 et R .

III.3.2. Un rayon lumineux $\mathcal{R}$ passant par O se propage dans le plan Oxy . En M la tangente à $\mathcal{R}$ fait avec le vecteur unitaire $\mathbf{u}_x$

un angle $\alpha \left(-\frac{\pi}{2} < \alpha < \frac{\pi}{2} \right)$ (fig. 5).

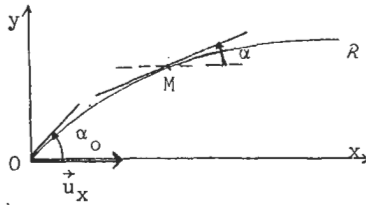


Fig. 5

Montrer, en utilisant le résultat de la question III.1.3., que l'on peut écrire :

$$n_1 \cdot \cos \alpha = A$$

où A est une constante que l'on exprimera en fonction de n_0 et α_0 .

III.3.3. Montrer que le trajet du rayon $\mathcal{R}$ dans le cœur de la fibre est défini par l'équation différentielle :

$$\left(\frac{dy}{dx} \right)^2 = \left(\frac{n_1}{A} \right)^2 - 1.$$

III.3.4. Sachant que $\frac{n_2}{n_0} = 0,99$, montrer que l'on peut négliger

le terme $\left(\frac{ay^2}{n_0} \right)^2$ dans l'équation précédente. En déduire une expression simplifiée de $\left(\frac{dy}{dx} \right)^2$ en fonction de α_0 , n_0 , a et y .

III.3.5. Intégrer l'équation différentielle simplifiée et donner l'équation $y = f(x)$ du trajet du rayon $\mathcal{R}$. On exprimera y en fonction de x , α_0 , a et n_0 , dans le cas où $\alpha_0 > 0$.

III.3.6. Montrer que $\mathcal{R}$ coupe l'axe Ox en des points régulièrement espacés ; déterminer la distance d séparant deux points consécutifs.

III.3.7. On impose au rayon lumineux $\mathcal{R}$ de se propager dans le cœur de la fibre, dont le rayon est R . Quelle est alors la condition portant sur l'angle α_0 ?

Application numérique :

$$R = 25 \mu\text{m}; \quad n_0 = 1,50; \quad \frac{n_2}{n_0} = 0,99.$$

Calculer la valeur maximale de l'angle α_0 définie par la condition précédente, ainsi que la valeur de d correspondante.

III.3.8. La grande directivité d'un laser permet de donner à l'angle α_0 des valeurs inférieures à 10^{-3} rad. Quelle conclusion peut-on en tirer ?

III.3.9. Quels sont les facteurs, passés ici sous silence, qui limitent, selon vous, la longueur des liaisons assurées par fibres optiques ?

IV. LASER A ÉLECTRONS LIBRES

Le principe du laser à électrons libres (1977) consiste à injecter des électrons fortement accélérés dans un champ magnétique périodique hélicoïdal ; ils émettent alors un rayonnement dont on peut modifier continûment la longueur d'onde par action sur la tension accélératrice et dont la puissance peut être très élevée.

IV.1.1. Rappeler les expressions relativistes de la quantité de mouvement, de l'énergie totale et de l'énergie cinétique d'une particule de masse m animée de la vitesse v .

IV.1.2. Rappeler les équations de Maxwell régissant les phénomènes électromagnétiques indépendants du temps. Donner les expressions intégrales des théorèmes de Gauss et d'Ampère.

IV.2. Des électrons d'énergie cinétique initiale négligeable sont préaccélérés par une tension électrique U et acquièrent en fin d'accélération une vitesse v_1 .

IV.2.1. Exprimer l'énergie cinétique relativiste E_{c1} des électrons en fin d'accélération.

IV.2.2. Calculer le rapport $\beta_1 = \frac{v_1}{c}$ et exprimer le résultat en fonction de $\zeta = \frac{eU}{mc^2}$.

IV.2.3. A partir de quelle valeur de ζ le rapport β_1 diffère-t-il de plus de 5 % de la valeur calculée en utilisant l'expression non relativiste de l'énergie cinétique ?

IV.2.4. *Application numérique* : calculer β_1 lorsque $U = 100$ kV.

IV.3. Après cette préaccélération, les électrons pénètrent dans un accélérateur linéaire. En première approximation, leur énergie cinétique y varie linéairement avec la distance parcourue d , distance mesurée dans le repère du laboratoire. On peut donc écrire que dans l'accélérateur linéaire : $E_c = a_1 d + a_2$.

IV.3.1. L'accélérateur linéaire a pour longueur L ; l'énergie cinétique des électrons qui en sortent est E_{c2} . Exprimer a_1 et a_2 en fonction de E_{c1} , E_{c2} et L .

IV.3.2. *Application numérique* :

$$L = 4,00 \text{ m} \quad \text{et} \quad E_{c2} = 43 \text{ MeV.}$$

Calculer a_1 en MeV. m^{-1} et a_2 en MeV.

IV.3.3. A la sortie de l'accélérateur linéaire, la vitesse des électrons est v_2 . Donner l'expression de $\beta_2 = \frac{v_2}{c}$ en fonction de l'énergie cinétique E_{c2} et de l'énergie de repos $E_0 = mc^2$ des électrons.

Calculer numériquement $1 - \beta_2$. Quelle conclusion tirez-vous de ce résultat ?

IV.4. A la sortie de l'accélérateur linéaire, les électrons pénètrent, suivant un axe Ox , dans une région où règne un champ magnétique invariable dont les composantes dans le repère $(\mathcal{R})$ du laboratoire sont :

$$\begin{aligned}
 x < 0 & \left\{ \begin{array}{l} B_x = 0 \\ B_y = 0 \\ B_z = 0 \end{array} \right. \\
 x > 0 & \left\{ \begin{array}{l} B_x = B_0 \cdot \operatorname{sh}\left(\frac{2\pi z}{\lambda_0}\right) \cdot \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda_0}\right) - B_0 \cdot \operatorname{sh}\left(\frac{2\pi x}{\lambda_0}\right) \cdot \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda_0}\right) \\ B_y = B_0 \cdot \operatorname{ch}\left(\frac{2\pi y}{\lambda_0}\right) \cdot \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda_0}\right) \\ B_z = B_0 \cdot \operatorname{ch}\left(\frac{2\pi z}{\lambda_0}\right) \cdot \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda_0}\right) \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

IV.4.1. Calculer $\operatorname{div} \mathbf{B}$ et $\operatorname{rot} \mathbf{B}$ dans la région où $x > 0$. Que pensez-vous du champ proposé ?

IV.4.2. Montrer qu'au voisinage de l'axe Ox , les composantes de $\mathbf{B}$ sont données, en première approximation, par :

$$\begin{aligned}
 x < 0 & \left\{ \begin{array}{l} B_x = 0 \\ B_y = 0 \\ B_z = 0 \end{array} \right. \\
 x > 0 & \left\{ \begin{array}{l} B_x = 0 \\ B_y = B_0 \cdot \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda_0}\right) \\ B_z = B_0 \cdot \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda_0}\right) \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

Vérifier que ce champ magnétique est bien périodique et hélicoïdal.

IV.4.3. Donner l'expression de la force magnétique agissant sur un électron animé de la vitesse $\mathbf{v}$ dans $(\mathcal{R})$.

Montrer que le module du vecteur-vitesse d'un électron reste égal à v_2 .

IV.5.1. Soit $(\mathcal{R}')$, $(O'x'y'z')$ un repère galiléen en translation rectiligne uniforme par rapport à $(\mathcal{R})$, $(Oxyz)$.

On se place dans les conditions de la transformation spéciale de Lorentz : les axes $O'x'$, $O'y'$ et $O'z'$ sont respectivement parallèles aux axes Ox , Oy , Oz ; $(\mathcal{R}')$ est en translation parallèlement à l'axe Ox et sa vitesse par rapport à $(\mathcal{R})$ est v_2 . Les coordonnées spatio-temporelles d'un événement sont notées (x, y, z, t) dans $(\mathcal{R})$ et (x', y', z', t') dans $(\mathcal{R}')$. Pour $t = t' = 0$, O et O' coïncident.

Un électron soumis au champ magnétique $\mathbf{B}$ dans $(\mathcal{R})$ subit dans $(\mathcal{R}')$ l'action simultanée d'un champ électrique $\mathbf{E}'$ et d'un champ magnétique $\mathbf{B}'$ dont les composantes sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} E'_{x'} = 0 \\ E'_{y'} = -\gamma_2 v_2 B_z \\ E'_{z'} = \gamma_2 v_2 B_y \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} B'_{x'} = B_x \\ B'_{y'} = \gamma_2 B_y \\ B'_{z'} = \gamma_2 B_z \end{array} \right. \quad \text{avec : } \gamma_2 = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta_z^2}}.$$

Déterminer dans $(\mathcal{R}')$ les composantes de la force électromagnétique $\mathbf{F}$ subie par un électron au voisinage de l'axe $O'x'$.

IV.5.2. Un électron se déplaçant sur l'axe Ox pénètre à l'instant $t = 0$ dans la région définie par $x > 0$. Donner une expression approchée des composantes de la force électromagnétique $\mathbf{F}'$ subie par cet électron dans $(\mathcal{R}')$ à l'instant t' . On tiendra compte du fait que les composantes du vecteur-vitesse d'un électron dans $(\mathcal{R}')$ sont négligeables en regard de v_2 , très voisin de c .

IV.5.3. Montrer que les électrons se déplacent dans un plan perpendiculaire à $O'x'$ et que leur accélération est périodique. Déterminer la fréquence ν' de cette accélération.

IV.5.4. Animés dans le repère $(\mathcal{R}')$ d'un mouvement dont l'accélération est périodique de fréquence ν' , les électrons émettent un rayonnement électromagnétique dont la fréquence dans $(\mathcal{R}')$ est ν' .

Calculer la longueur d'onde du rayonnement émis selon l'axe $O'x'$, dans le sens des x' croissants, et observé :

- Dans le repère $(\mathcal{R}')$: longueur d'onde λ' ;
- Dans le repère $(\mathcal{R})$: longueur d'onde λ .

Application numérique : on donne $\lambda_0 = 3,2$ cm ; calculer λ et préciser à quel domaine du spectre électromagnétique appartient le rayonnement laser correspondant.

Montrer que l'on peut modifier la longueur d'onde λ en agissant sur l'énergie cinétique des électrons qui entrent dans le champ magnétique.

SOLUTION

PRÉLIMINAIRE.

Le problème de physique du C.A.P.E.S. de Sciences physiques de 1983 a abordé diverses applications des lasers : les unes très usitées : usinage par laser et transmissions par fibres optiques ; une autre peut-être moins courante : la lévitation optique. Enfin, dans une dernière partie est évoqué un sujet très moderne : le principe du laser à électrons libres.

Ce problème est d'une longueur raisonnable et d'une résolution facile. Si l'on considère la tendance générale à l'accroissement de la longueur des énoncés (voir le préambule du corrigé du problème précédent, B.U.P. supplément n° 651, février 1983), on ne peut que vivement apprécier ce retour à la raison. Nous avons aussi apprécié la variété des différents domaines abordés (thermodynamique, optique, relativité) et la progression de la difficulté dans chacune des parties. Les premières questions des différentes parties sont essentiellement des questions de cours.

Nous en avons profité pour faire quelques rappels de cours, quelquefois sous forme de remarques, en particulier à propos des lois de Descartes (début de la troisième partie) et des équations de Maxwell (début de la quatrième partie).

Un seul étonnement : l'énoncé semble ne pas avoir prévu le résultat apparemment surprenant $P_2 = P_1$ de la question II.4.2). Il aurait peut-être fallu ajouter une question de compréhension générale à propos de ce résultat. Nous n'en dirons pas plus, tant nous avons été généralement satisfaits par ce problème, en particulier par l'exploit que constitue la dernière partie : arriver à faire comprendre de façon simple un phénomène de relativité qu'il n'était *a priori* pas évident d'adapter au niveau du C.A.P.E.S. Nous espérons retrouver ce genre de problèmes au cours des années à venir.

I. USINAGE PAR LASER

I.1.1. A tout système thermodynamique est associée une fonction d'état U , appelée énergie interne. Au cours d'une transformation quelconque, la variation de U est égale à l'énergie totale reçue par le système, c'est-à-dire le travail mécanique W et la quantité de chaleur Q :

$$\Delta U = W + Q.$$

I.1.2. Au cours d'une transformation où la pression P du milieu extérieur reste constant et où le volume du système varie de ΔV , l'expression du travail reçu par le système s'écrit :

$$W = -P\Delta V.$$

La fonction d'état H , appelée enthalpie, étant définie à partir de U par :

$$H = U + PV$$

sa variation au cours d'une transformation à pression constante est donnée par :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = W + Q + P\Delta V.$$

Compte tenu de l'expression de W , on a :

$$\Delta H = Q.$$

Dans une transformation à pression constante, la quantité de chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie.

I.1.3. La chaleur latente de changement d'état d'un corps pur à la température T est la variation d'enthalpie de l'unité de masse de ce corps se transformant d'un état à l'autre sous pression constante à la température T .

I.2.1. t_1 s'obtient en écrivant que l'énergie provenant du laser : Pt_1 , sert uniquement à élever la température de la masse μES d'aluminium solide de T_0 à T_f soit $\mu ESC_s (T_f - T_0)$:

$$t_1 = \frac{\mu ESC_s}{P} (T_f - T_0)$$

I.2.2. Il convient d'ajouter l'énergie nécessaire pour transformer la masse μES d'aluminium solide en aluminium liquide à la température T_f : μESL_f :

$$t_2 = t_1 + \frac{\mu ES}{P} L_f$$

I.2.2. Aux deux termes précédents il faut encore ajouter les énergies nécessaires pour élever la température du liquide de T_f à T_v : $\mu ESC_l (T_v - T_f)$ et pour transformer l'aluminium liquide en aluminium vapeur à la température $T_v = \mu ESL_v$:

$$t_3 = \frac{\mu ES}{P} [C_s (T_f - T_0) + L_f + C_l (T_v - T_f) + L_v]$$

I.3. Application numérique.

On obtient la relation $t_3 = 3,63 \cdot 10^{-3}/P$ où t_3 est exprimé en secondes si P est exprimé en watts.

Pour $t_3 = 10^{-3}$ s, la puissance du laser doit être $P = 3,63$ W.

On ne peut pas utiliser un laser hélium-néon de commercialisation courante dont la puissance typique n'excède pas quelques dizaines de milliwatts.

Il vaut mieux utiliser un laser à argon ionisé dont la puissance typique est de l'ordre de 1 à 5 watts. Mais, dans sa réalisation industrielle, l'usinage laser fait plutôt appel à des lasers à cristal solide, tel le laser à rubis, qui ont des puissances supérieures de plusieurs ordres de grandeur. Dans ce cas, il s'agit de lasers « pulsés » où toute la puissance n'est émise que pendant de courts instants répétitifs.

I.4.1. Pendant le temps t_3 , le faisceau laser ne doit pas se déplacer sur une longueur plus grande que son diamètre $d = 2 \sqrt{S/\pi}$, d'où :

$$v_m = \frac{2}{t_3} \sqrt{\frac{S}{\pi}}$$

Application numérique : $v_m = 0,505$ m. s⁻¹.

I.4.2. Les deux principales causes de limitation de la vitesse effective de découpe sont les pertes d'énergie par réflexion du rayon laser sur la surface du matériau et par transfert de chaleur entre la zone irradiée et les zones avoisinantes. S'il s'agit d'un métal, à faible taux d'absorption, comme l'aluminium, on pourrait penser que la première cause d'erreur soit la plus importante. Cependant, la répartition entre absorption et réflexion dépend en général de la longueur d'onde et la réponse précise dépend du type de laser utilisé. D'autre part, un traitement de surface approprié peut diminuer la réflectivité.

II. LÉVITATION OPTIQUE

II.1.1. L'énergie du photon associée à une onde électromagnétique de fréquence $\nu = \omega/(2\pi)$ est donnée par :

$$E = h\nu = \hbar\omega.$$

II.1.2. Sa quantité de mouvement $\mathbf{p}$ est liée au vecteur d'onde $\mathbf{k}$ de l'onde associée par :

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}.$$

A la relation de dispersion des ondes électromagnétiques $\omega = ck$ est associée la relation entre E et p :

$$E = pc$$

II.2. Le nombre dn de photons transportés par le faisceau pendant dt est donné par :

$$dn = \Phi S dt.$$

Chaque photon transportant l'énergie $h\nu$, l'énergie transportée pendant dt est :

$$dE = \Phi S h\nu dt$$

d'où la puissance du faisceau :

$$P = \frac{dE}{dt} = \Phi S h\nu$$

donc :

$$\Phi = \frac{P}{Sh\nu}.$$

II.3.1. Pendant δt , $\delta n = \pi r^2 \Phi \delta t$ photons sont absorbés par la particule. Chaque photon cède sa quantité de mouve-

ment $\frac{h\nu}{c} \mathbf{j}_2$. La variation de la quantité de mouvement totale

des photons absorbés pendant δt vaut donc :

$$\Delta \mathbf{P} = - \frac{\pi r^2 h\nu}{c} \Phi \delta t \mathbf{j}_2.$$

Il s'en suit que la quantité de mouvement acquise par la particule est $-\Delta \mathbf{P}$, d'où la force verticale vers le haut $\mathbf{F}_1 = (-\Delta \mathbf{P})/\delta t$ transmise à la particule :

$$\mathbf{F}_1 = \frac{\pi r^2 h\nu}{c} \Phi \mathbf{j}_2$$

soit encore, compte tenu de l'expression de Φ :

$$\mathbf{F}_1 = \frac{\pi r^2}{Sc} P \mathbf{j}_2$$

II.3.2. Pour que la lévitation soit possible, il faut que la force $\mathbf{F}_1$ s'oppose exactement à la force de pesanteur :

$$\mathbf{F}_g = -\frac{4}{3} \pi r^2 \mu_a g_o \mathbf{j}_2.$$

La puissance P_1 permettant d'obtenir la lévitation vaut donc :

$$P_1 = \frac{4}{3} r S c \mu_a g_o.$$

Application numérique : $P_1 = 1,96 \text{ W}$.

II.3.3. L'énergie dE absorbée pendant dt vaut $h\nu dn$ où $dn = \pi r^2 \Phi dt$ et le nombre de photons absorbés.

$$dE = \pi r^2 \Phi h\nu dt = \frac{\pi r^2}{S} P_1 dt.$$

II.3.4. Cette énergie sert à élever la température de la particule de dT :

$$dE = \frac{4}{3} \pi r^3 \mu_a C_a dT$$

d'où :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{3}{4} \frac{P_1}{r \mu_a S C_a}.$$

En utilisant l'expression de P_1 , il vient :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{c g_o}{C_a}.$$

Il est intéressant de remarquer que, une fois le laser choisi pour assurer la lévitation, $\frac{dT}{dt}$ ne dépend plus des caractéristiques du laser.

Application numérique : $\frac{dT}{dt} = 3,92 \cdot 10^6 \text{ K. s}^{-1}$.

Cette valeur est énorme. L'expérience de lévitation est impossible à réaliser avec une particule parfaitement absorbante. En moins d'une milliseconde, la particule se vaporiserait !

II.4.1.

En désignant par $\mathbf{j}'_2$ un vecteur unitaire définissant la direction du photon réfléchi, la variation de la quantité de mouvement du photon vaut :

$$\Delta \mathbf{p} = \frac{h\nu}{c} (\mathbf{j}_2 - \mathbf{j}'_2).$$

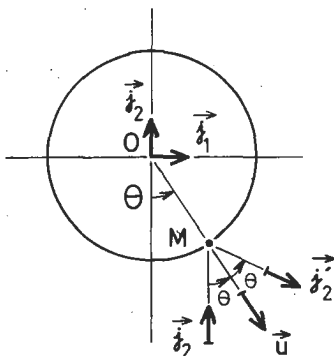


Fig. 1

En remarquant que $\mathbf{j}_2 - \mathbf{j}'_2 = 2 \mathbf{u} \cos \vartheta$, où $\mathbf{u}$ est un vecteur unitaire définissant la direction de $\mathbf{OM}$, on obtient :

$$\Delta \mathbf{p} = \frac{2 h \nu}{c} \cos \vartheta \mathbf{u}$$

soit, compte tenu de $\mathbf{u} = -\mathbf{j}_2 \cos \vartheta + \mathbf{j}_1 \sin \vartheta$:

$$\Delta \mathbf{p} = \frac{2 h \nu}{c} [-\cos^2 \vartheta \mathbf{j}_2 + \sin \vartheta \cos \vartheta \mathbf{j}_1].$$

II.4.2. Le nombre de photons arrivant pendant δt à l'intérieur d'une section droite du faisceau comprise entre les rayons q et $q + dq$, d'aire $dS = 2 \pi q dq$, vaut :

$$dn = \Phi 2 \pi q dq \delta t.$$

Au rayon q correspond l'angle ϑ tel que $q = r \sin \vartheta$, donc :

$$dn = \Phi 2 \pi r^2 \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta \delta t.$$

En considérant la contribution de tous ces photons, on constate que la composante horizontale de la variation de la quantité de mouvement s'annule (les contributions diamétralement opposées s'annulent exactement). La variation de quantité de mouvement est donc purement verticale et vaut :

$$d\Delta P = -\frac{4 \pi r^2 h \nu}{c} \Phi \sin \vartheta \cos^3 \vartheta d\vartheta \delta t \mathbf{j}_2.$$

La variation de la quantité de mouvement totale ΔP s'obtient en intégrant de $\vartheta = 0$ à $\vartheta = \frac{\pi}{2}$. En remarquant que :

$$\int_0^{\pi/2} \sin \vartheta \cos^3 \vartheta \, d\vartheta = -\frac{1}{4} \left| \cos^4 \vartheta \right|_0^{\pi/2} = +\frac{1}{4}$$

il vient :

$$\Delta \mathbf{P} = \frac{\pi r^2 h \nu}{c} \Phi \, \delta t \, \mathbf{j}_2$$

d'où :

$$\mathbf{F}_2 = \frac{\Delta \mathbf{P}}{dt},$$

soit :

$$\mathbf{F}_2 = \frac{\pi r^2 h \nu}{c} \Phi \, \mathbf{j}_2.$$

On constate que $\mathbf{F}_2 = \mathbf{F}_1$. Ce résultat apparemment surprenant est dû au fait que la quantité de mouvement des photons réfléchis est globalement nulle : la quantité de mouvement des photons réfléchis vers l'arrière compense celle des photons réfléchis vers l'avant.

II.4.3. On en déduit donc $P_2 = P_1$.

II.5.1. De même, $P_3 = P_2 = P_1$ car puisque τ est indépendant de ϑ , le bilan sur la quantité de mouvement des photons réfléchis reste rigoureusement nul.

II.5.2. Cette fois-ci :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\tau \, c g_o}{C_a}.$$

En reprenant la valeur $C_a = 750 \text{ J.kg}^{-1}.\text{m}^{-1}$ proposée en II.3.4., on obtient numériquement :

$$\frac{dT}{dt} = 39\,200 \text{ K.s}^{-1}.$$

Pour fixer les idées, l'élévation de température est de 39,2 degrés en une milliseconde. C'est une valeur encore très forte : on ne peut espérer observer la lévitation que pendant un temps très bref (quelques centièmes de seconde) avant que la particule ne fonde.

II.5.3. La principale limitation venant de cette élévation de température, il faut utiliser une substance très réfléchissante (donc de préférence une substance métallique), de forte chaleur

spécifique et de température de fusion élevée. D'autre part, il vaut mieux aussi que la particule soit de petite taille et de faible masse volumique pour éviter d'avoir à utiliser un laser de trop forte puissance.

III. TRANSMISSIONS PAR FIBRES OPTIQUES

III.1.1. Avant d'énoncer les lois de Descartes pour la réfraction, il est utile de rappeler quelques définitions. Considérons un rayon lumineux A_1M rencontrant en M la surface de séparation entre le milieu où il se propage, appelé milieu (1), et un autre milieu, appelé milieu (2), supposés tous deux homogènes et isotropes. Le rayon réfléchi se propage dans le milieu (1) alors que le rayon réfracté MA_2 se propage dans le milieu (2). Soit N_1MN_2 la normale en M à la surface de séparation. On appelle « plan d'incidence » le plan contenant A_1M et MN_1 .

Par définition, les angles d'incidence et de réfraction, i_1 et i_2 , sont les angles aigus dont il faut faire tourner MN_1 et MN_2 autour de M dans le plan d'incidence pour les amener respectivement en MA_1 et MA_2 .

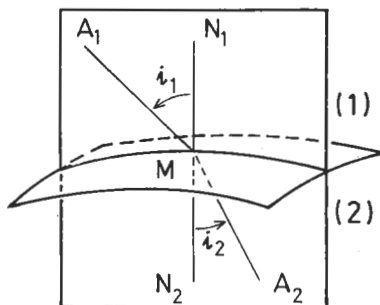


Fig. 2

La première loi de Descartes pour la réfraction stipule que le rayon réfracté MA_2 se situe dans le plan d'incidence. L'autre loi précise qu'il existe, pour chaque radiation monochromatique, un rapport constant entre les sinus des angles d'incidence et de réfraction :

$$\frac{\sin i_1}{\sin i_2} = n_{2,1}.$$

Le rapport $n_{2,1}$ qui est indépendant de i_1 et qui ne dépend, pour chaque radiation, que de la nature des deux milieux, est appelé indice relatif du milieu (2) par rapport au milieu (1). On sait qu'en introduisant les indices absolus n_1 et n_2 c'est-à-dire les

indices relatifs des deux milieux par rapport à un milieu référence, le vide, la loi prend la forme symétrique :

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2.$$

Il y a réflexion totale (disparition du rayon réfracté) lorsque la lumière passe d'un milieu (1) à un milieu (2) moins réfringent ($n_2 < n_1$) et lorsque l'angle d'incidence i_1 est supérieur à un angle limite i_0 tel que :

$$\sin i_0 = \frac{n_2}{n_1}.$$

ce qui assure $i_2 = \pi/2$.

III.1.2.

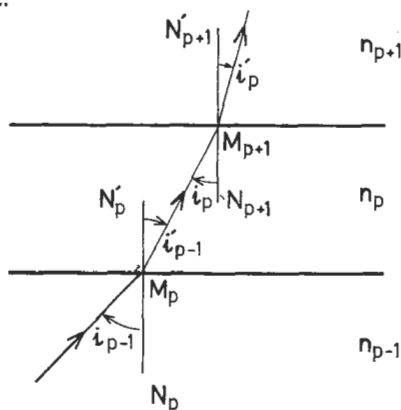


Fig. 3

Considérons deux réfractions successives en M_p et M_{p+1} . Puisque, par hypothèse, les dioptries successifs sont parallèles, les normales $N_p N'_p$ et $N_{p+1} N'_{p+1}$ en M_p et M_{p+1} sont parallèles. La normale $N_{p+1} N'_{p+1}$ parallèle menée d'un point d'un plan à une droite du plan, fait donc partie du plan $N'_p M_p M_{p+1}$, plan d'incidence pour la première réfraction. Le plan d'incidence pour la deuxième réfraction $M_p M_{p+1} N_{p+1}$ est donc superposé au premier. Il y a donc un seul plan d'incidence commun à toutes les réfractions et la trajectoire du rayon constituée de segments de droites, est entièrement contenue dans ce plan.

Si l'on remarque que l'angle de réfraction i'_p est égal à l'angle d'incidence de la réfraction suivante i_{p+1} , on constate que la quantité $n_p \sin i_p = n_{p+1} \sin i_{p+1}$ se conserve à chaque réfraction.

III.1.3. Le milieu inhomogène d'indice variable peut être considéré comme la limite du système précédent si l'épaisseur

des couches successives tendait vers zéro. Dans cette limite, l'angle d'incidence se confond avec l'angle que fait en un point de la trajectoire la tangente à cette trajectoire avec la verticale. La quantité $n \sin i$ est donc invariante tout au long de la trajectoire.

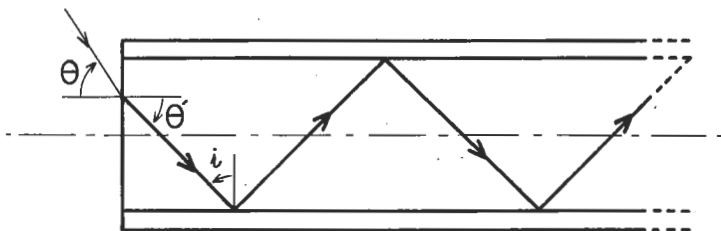


Fig. 4

III.2.1. Puisque le rayon intersecte l'axe Ox , la trajectoire reste dans un plan diamétral ; c'est une ligne brisée, le rayon lumineux se réfléchissant successivement sur les dioptries diamétralement opposés limitant le cœur de la fibre. Pour qu'il n'y ait pas de perte d'énergie lumineuse par réfraction dans la gaine, il faut être dans les conditions de réflexion totale. Il faut donc $i < i_0$ avec :

$$\sin i_0 = \frac{n_2}{n_1}.$$

III.2.2. La condition de réfraction sur la face intérieure s'écrit :

$$N \sin \vartheta = n_1 \sin \vartheta'$$

avec :

$$\vartheta' = i - \pi/2$$

donc :

$$\sin \vartheta = -\frac{n_1}{N} \cos i.$$

Pour $i = i_0$, la valeur absolue de ϑ vaut ϑ_0 tel que :

$$\sin \vartheta_0 = \frac{n_1}{N} \cos i_0$$

soit :

$$\sin \vartheta_0 = \frac{\sqrt{n_1^2 - n_2^2}}{N}.$$

III.2.3.

$$i_0 = 81^\circ 53', \quad \sin \vartheta_0 = 0,211, \quad \vartheta_0 = 12^\circ 13'.$$

III.3.1. Ecrivant que $n_1 = n_2$ pour $y = R$, il vient :

$$a = \frac{n_0 - n_2}{R^2}.$$

III.3.2. Si l'on remarque que α est le complémentaire de l'angle d'incidence, la quantité invariante est $n_1 \cos \alpha$:

$$n_1 \cos \alpha = A.$$

Or, pour $\alpha = \alpha_0$, $n_1 = n_0$, donc :

$$A = n_0 \cos \alpha_0.$$

III.3.3. La pente $\frac{dy}{dx}$ de la trajectoire en M est égale à $\operatorname{tg} \alpha$, donc :

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = \operatorname{tg}^2 \alpha = \frac{1}{\cos^2 \alpha} - 1 = \left(\frac{n_1}{A}\right)^2 - 1.$$

III.3.4. Cette équation s'écrit encore :

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = \frac{1}{\cos^2 \alpha_0} \left(1 - \frac{ay^2}{n_0}\right)^2 - 1.$$

Si l'on remarque que $\frac{ay^2}{n_0} = \left(1 - \frac{n_2}{n_0}\right) \left(\frac{y}{R}\right)^2$ reste inférieur à 1 %, on peut raisonnablement négliger le terme en $\left(\frac{ay^2}{n_0}\right)^2$ qui reste inférieur à 10^{-4} . On a alors :

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = \frac{1}{\cos^2 \alpha_0} - 1 - \frac{2ay^2}{n_0 \cos^2 \alpha_0}$$

soit encore :

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = \operatorname{tg}^2 \alpha_0 \left(1 - \frac{2a}{n_0 \sin^2 \alpha_0} y^2\right)$$

III.3.5. Pour $\alpha_0 > 0$, on a $\frac{dy}{dx} > 0$ au départ et on extraiera donc la racine carrée en choisissant :

$$\frac{dy}{dx} = + \operatorname{tg} \alpha_0 \sqrt{1 - \frac{2a}{n_0 \sin^2 \alpha_0} y^2}.$$

Posons :

$$y = \sqrt{\frac{n_0}{2a}} \sin \alpha_0 \sin u,$$

il vient : $\frac{du}{dx} = \frac{1}{\cos \alpha_0} \sqrt{\frac{2a}{n_0}}$, soit :

$$u = \sqrt{\frac{2a}{n_0}} \frac{x}{\cos \alpha_0} + c^{te}.$$

Puisque, pour $x = 0$, $y = 0$, donc $u = 0$, on a $c^{te} = 0$, d'où :

$$y = \sqrt{\frac{n_0}{2a}} \sin \alpha_0 \sin \left(\sqrt{\frac{2a}{n_0}} \frac{x}{\cos \alpha_0} \right)$$

On peut remarquer que l'on retrouve bien la pente à l'origine $\tan \alpha_0$, en remplaçant le deuxième sinus par son argument pour x faible.

III.3.6. La trajectoire est une sinusoïde qui coupe l'axe chaque fois que l'argument du deuxième sinus est un nombre entier de fois π . La distance séparant deux points consécutifs est :

$$d = \pi \cos \alpha_0 \sqrt{\frac{n_0}{2a}}.$$

Soit, compte tenu de l'expression de a :

$$\frac{d}{R} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \frac{\cos \alpha_0}{\sqrt{1 - \frac{n_2}{n_0}}}.$$

III.3.7. Il faut que la valeur absolue maximale de y :

$$y_m = \sqrt{\frac{n_0}{2a}} \sin \alpha_0$$

reste inférieure au rayon du cœur R :

$$\sqrt{\frac{n_0}{2a}} \sin \alpha_0 \leq R.$$

Soit encore, compte tenu de l'expression de a :

$$\sin \alpha_0 \leq \sqrt{2} \sqrt{1 - \frac{n_2}{n_0}}.$$

Application numérique : $\sin \alpha_0 < 0,14$ soit $\alpha_0 < 8^\circ 8'$:

$$d = \frac{\pi R}{\operatorname{tg} \alpha_0} \quad \text{donc} \quad d = 0,55 \text{ mm.}$$

III.3.8. En utilisant un laser, on peut gagner un facteur cent par rapport à l'application numérique précédente et donc envisager l'utilisation de fibres optiques dont le rayon peut être inférieur au micron. On peut aussi envisager le transfert d'un très grand nombre d'informations en parallèle dans un diamètre réduit. De plus, on gagne sur la longueur de propagation qui reste du même ordre que celle de la fibre.

III.3.9. Comme facteurs limitant la longueur de liaisons assurées par fibres optiques, citons :

- l'absorption qui est ici inévitable, vu les longueurs sur lesquelles l'onde se propage. Il faut donc choisir soigneusement le matériau constituant la fibre et la longueur d'onde du laser pour avoir le moindre coefficient d'absorption,
- la diffusion qui peut être, soit une diffusion « macroscopique » due à des inhomogénéités d'indice qui provoquent des changements de trajectoire du rayon, soit des diffusions microscopiques, diffusion Rayleigh, Raman, inévitables.

Dans les deux cas, la technologie des fibres devient cruciale : il s'agit d'éliminer au maximum les impuretés et les inhomogénéités. Il faut être sûr de la stabilité et de la fiabilité de la fabrication.

Enfin, signalons qu'il existe un autre problème au niveau des jonctions entre les fibres, qui donne lieu à une technologie très particulière.

IV. LASER A ÉLECTRONS LIBRES

IV.1.1. Il est commode de poser $\beta = v/c$ et $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}$.

La quantité de mouvement s'écrit :

$$\mathbf{p} = \gamma m \mathbf{v}.$$

L'énergie totale s'écrit :

$$E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$$

soit encore : $E = \gamma mc^2$.

L'énergie cinétique :

$$E_c = E - mc^2 = (\gamma - 1) mc^2.$$

IV.1.2. Les équations de Maxwell régissant les phénomènes électromagnétiques indépendants du temps, s'écrivent dans le vide :

$$\text{rot } \mathbf{E} = 0 \quad (1)$$

$$\text{div } \mathbf{B} = 0 \quad (2)$$

$$\text{div } \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (3)$$

$$\text{rot } \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} \quad (4)$$

Dans ces équations, $\mathbf{E}$ et $\mathbf{B}$ sont les champs électrique et magnétique. ρ et $\mathbf{j}$ sont la densité volumique de charges électriques et le vecteur densité de courant respectivement. ϵ_0 et μ_0 sont des constantes :

$$4 \pi \epsilon_0 = \frac{1}{910^9}, \quad \frac{\mu_0}{4 \pi} = 10^{-7}$$

dans le système MKSA

- (1) traduit le fait que $\mathbf{E}$ dérive d'un potentiel scalaire : la circulation de $\mathbf{E}$ le long d'un trajet fermé est nulle ;
- (2) traduit le fait que $\mathbf{B}$ dérive d'un potentiel vecteur : le flux de $\mathbf{B}$ à travers une surface fermée est nul ;
- (3) est l'expression locale du théorème de Gauss qui, sous forme intégrale s'écrit :

$$\iint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \frac{1}{\epsilon_0} \sum q_i$$

c'est-à-dire le flux $\mathbf{E}$ à travers une surface fermée S est égal à la somme des charges intérieures à cette surface divisée par ϵ_0 ;

- (4) est l'expression locale du théorème d'Ampère qui, sous forme intégrale s'écrit :

$$\int_C \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \mu_0 \sum I_i$$

c'est-à-dire la circulation de $\mathbf{B}$ le long d'une courbe fermée C est égale à la somme des courants entourés multipliés par μ_0 .

REMARQUE 1 : dans le cas général d'un milieu diélectrique et/ou magnétique, les deux dernières équations de Maxwell peuvent être remplacées par :

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \varrho$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{j}$$

où ϱ et $\mathbf{j}$ sont, respectivement, la densité volumique de charges et le vecteur densité de courants *macroscopiques*. L'existence d'une polarisation électrique $\mathbf{P}$ et/ou d'une aimantation magnétique $\mathbf{M}$ dans le milieu se traduit par une « relation de milieu » liant les nouveaux vecteurs $\mathbf{D}$ et $\mathbf{H}$ à $\mathbf{E}$ et $\mathbf{B}$ respectivement. Dans le cas de milieux linéaires, homogènes et isotropes, on a simplement :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}$$

où ε_r et μ_r sont respectivement la constante diélectrique relative et la permittivité magnétique relative, caractéristique du milieu.

REMARQUE 2 : dans le cas de phénomènes dépendant du temps dans le vide, l'équation (1) est remplacée par l'équation de Maxwell-Faraday :

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

qui traduit l'existence du phénomène d'induction magnétique dans un circuit électrique placé dans un champ magnétique dépendant du temps.

De même, l'équation (4) est remplacée par l'équation de Maxwell-Ampère :

$$\operatorname{rot} \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}.$$

Cette équation provient du fait que pour assurer la conservation de la charge électrique dans les phénomènes dépendant du temps :

$$\operatorname{div} \mathbf{j} + \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0,$$

il faut introduire un « courant de déplacement » $\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$

dans le vide qui s'ajoute au courant macroscopique $\mathbf{j}$.

IV.2.1. Avant accélération, l'énergie cinétique est négligeable et l'énergie potentielle est nulle par convention, après accélération l'énergie cinétique vaut E_{c1} et l'énergie potentielle

vaut $-eU$. En écrivant la conservation de l'énergie mécanique totale (énergie potentielle + énergie cinétique), on obtient donc :

$$0 = -eU + E_{c1},$$

soit :

$$E_{c1} = eU$$

IV.2.2. Compte tenu de l'expression de E_{c1} en fonction de

v_1 , il vient (en posant $\beta_1 = v_1/c$, $\gamma_1 = \frac{1}{\sqrt{1-\beta_1^2}}$) :

$$mc^2 (\gamma_1 - 1) = eU$$

d'où :

$$\gamma_1 = 1 + \zeta$$

et :

$$1 - \beta_1^2 = \frac{1}{(1 + \zeta)^2},$$

ce qui donne :

$$\beta_1 = \frac{\sqrt{\zeta(2 + \zeta)}}{1 + \zeta}.$$

IV.2.3. L'expression classique $\frac{1}{2} m v_{1cl}^2 = eU$ donnerait :

$$\beta_{1cl} = \sqrt{2\zeta}.$$

On voit que :

$$\beta_1 = \beta_{1cl} \frac{\sqrt{1 + \zeta/2}}{1 + \zeta}.$$

Pour ζ faible, on a donc :

$$\beta_1 \sim \beta_{1cl} (1 - 3\zeta/4)$$

$$\frac{\beta_{1cl} - \beta_1}{\beta_{1cl}} > 5\% \text{ pour } \zeta > 0,066.$$

IV.2.4. *Application numérique.*

Pour $U = 100$ kV, on trouve $\zeta = 0,195$. On est donc bien dans le domaine relativiste. On trouve $\beta_2 = 0,547$, la vitesse v_2 vaut donc plus de la moitié de la vitesse de la lumière.

IV.3.1. En écrivant $E_c = E_{c1}$ pour $d = 0$ et $E_c = E_{c2}$ pour $d = L$, il vient :

$$a_1 = \frac{E_{c_2} - E_{c_1}}{L}$$

$$a_2 = E_{c_1}.$$

IV.3.2. *Application numérique* : pour $E_{c_1} = 10^5$ eV et $E_{c_2} = 4,3 \cdot 10^6$ eV, on a : $a_1 = 0,1075$ MeV.m⁻¹ et $a_2 = 0,1$ MeV.

IV.3.3. De l'expression de l'énergie cinétique :

$$E_{c_2} = E_0(\gamma_2 - 1)$$

on tire :

$$\sqrt{1 - \beta_2^2} = \frac{E_0}{E_0 + E_{c_2}}$$

d'où :

$$\beta_2 = \frac{\sqrt{1 + 2 E_0/E_{c_2}}}{1 + E_0/E_{c_2}}$$

pour $E_0 = 0,511$ MeV et $E_{c_2} = 43$ MeV le rapport $\frac{E_0}{E_{c_2}}$ vaut

1,19 %, il est alors légitime de faire un développement limité :

$$\beta_2 \sim \frac{1 + E_0/E_{c_2} - 1/2 E_0^2/E_{c_2}^2}{1 + E_0/E_{c_2}} \cong 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{E_0}{E_{c_2}} \right)^2 + \dots$$

On a, numériquement : $1 - \beta_2 \cong 1,4 \cdot 10^{-4}$.

Les électrons sont « ultrarelativistes », leur vitesse est pratiquement égale à la vitesse de la lumière.

IV.4.1. On calcule :

$$\frac{\partial B_x}{\partial x} = -\frac{2\pi B_0}{\lambda_0} \left(\operatorname{sh} \frac{2\pi z}{\lambda_0} \sin \frac{2\pi x}{\lambda_0} + \operatorname{sh} \frac{2\pi y}{\lambda_0} \cos \frac{2\pi x}{\lambda_0} \right)$$

$$\frac{\partial B_y}{\partial y} = \frac{2\pi B_0}{\lambda_0} \operatorname{sh} \frac{2\pi y}{\lambda_0} \cos \frac{2\pi x}{\lambda_0}$$

$$\frac{\partial B_z}{\partial z} = \frac{2\pi B_0}{\lambda_0} \operatorname{sh} \frac{2\pi z}{\lambda_0} \cos \frac{2\pi x}{\lambda_0}$$

$$\text{et on vérifie que : } \operatorname{div} \mathbf{B} = \frac{\partial B_x}{\partial x} + \frac{\partial B_y}{\partial y} + \frac{\partial B_z}{\partial z} = 0.$$

De même, on vérifie que :

$$\frac{\partial B_y}{\partial z} - \frac{\partial B_z}{\partial y} = 0$$

$$\frac{\partial B_z}{\partial x} - \frac{\partial B_x}{\partial z} = \frac{2\pi B}{\lambda_0} \left(\operatorname{ch} \frac{2\pi z}{\lambda_0} \cos \frac{2\pi x}{\lambda_0} - \operatorname{ch} \frac{2\pi z}{\lambda_0} \cos \frac{2\pi x}{\lambda_0} \right) = 0$$

$$\frac{\partial B_x}{\partial y} - \frac{\partial B_y}{\partial x} = \frac{2\pi B}{\lambda_0} \left(\operatorname{ch} \frac{2\pi y}{\lambda_0} \sin \frac{2\pi x}{\lambda_0} - \operatorname{ch} \frac{2\pi y}{\lambda_0} \sin \frac{2\pi x}{\lambda_0} \right) = 0$$

c'est-à-dire $\operatorname{rot} \mathbf{B} = 0$.

Le champ magnétique proposé satisfait donc les équations de Maxwell en l'absence de courants macroscopiques.

IV.4.2. Au voisinage de l'axe Ox , y et z étant petits devant λ_0 , on peut développer les sinus et cosinus hyperboliques par rapport à leurs arguments et en se limitant à l'ordre zéro où le sinus vaut zéro et le cosinus vaut 1, on obtient :

$$x < 0 \left\{ \begin{array}{l} B_x = 0 \\ B_y = 0 \\ B_z = 0 \end{array} \right. \quad x > 0 \left\{ \begin{array}{l} B_x = 0 \\ B_y = B_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda_0} \\ B_z = B_0 \sin \frac{2\pi x}{\lambda_0} \end{array} \right.$$

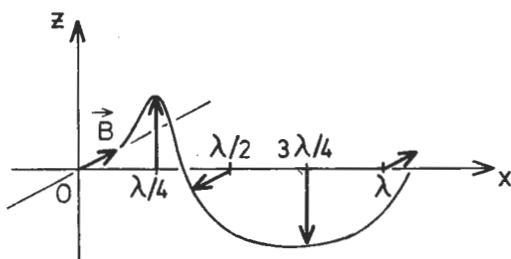


Fig. 5

La structure du champ $\mathbf{B}$ est indiquée sur la figure. Le vecteur $\mathbf{B}$, de module constant B_0 , tourne *uniformément* autour de Ox au fur et à mesure que x augmente linéairement. $\mathbf{B}$ fait un tour complet lorsque l'abscisse x s'accroît de λ_0 . L'extrémité de $\mathbf{B}$ décrit donc une hélice de pas λ_0 .

IV.4.3. On a : $\mathbf{F} = -e\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$, donc :

$$x < 0 \quad \mathbf{F} = \mathbf{0} \quad x > 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} F_x = eB_0 \left(v_z \cos \frac{2\pi x}{\lambda_0} - v_y \sin \frac{2\pi x}{\lambda_0} \right) \\ F_y = +eB_0 v_x \sin \frac{2\pi x}{\lambda_0} \\ F_z = +eB_0 v_x \sin \frac{2\pi x}{\lambda_0} \end{array} \right.$$

L'équation fondamentale de la dynamique s'écrit dans $(\mathcal{R})$:

$$\begin{aligned} -e\mathbf{v} \wedge \mathbf{B} &= \frac{d\mathbf{p}}{dt} \\ -\frac{e}{m\gamma} \mathbf{p} \wedge \mathbf{B} &= \frac{d\mathbf{p}}{dt}. \end{aligned}$$

On remarque que, à chaque instant, $\mathbf{p} \cdot \frac{d\mathbf{p}}{dt} = 0$ $\frac{d\mathbf{p}^2}{dt} = 0$.

Le module de $\mathbf{p}$ ainsi que le module de $\mathbf{v}$ restent donc constants. En particulier v reste égal à v_2 .

IV.5.1. La transformation de Lorentz s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} x' = \gamma_2(x - v_2 t) \quad y' = y \quad z' = z \\ t' = \gamma_2 \left(t - v_2 \frac{x}{c^2} \right) \end{array} \right.$$

Dans $(\mathcal{R}')$, nous avons :

$$\mathbf{F}' = e\mathbf{E}' - e\mathbf{v}' \wedge \mathbf{B}'$$

c'est-à-dire, compte tenu des expressions des composantes de $\mathbf{E}'$ et $\mathbf{B}'$:

$$\left\{ \begin{array}{l} F'_x = -e\gamma_2 v'_y B_z + e\gamma_2 v'_z B_y \\ F'_y = e\gamma_2 v_2 B_z - ev'_z B_x + e\gamma_2 v'_x B_z \\ F'_z = -e\gamma_2 v_2 B_y + ev'_y B_x - e\gamma_2 v'_x B_y. \end{array} \right.$$

IV.5.2. Si l'on néglige v'_x , v'_y , v'_z devant v_2 , on pourra écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} F'_x = 0 \\ F'_y = e\gamma_2 v_2 B_z \\ F'_z = -e\gamma_2 v_2 B_y \end{array} \right.$$

Compte tenu des expressions de B_z , B_y :

$$\left\{ \begin{array}{l} F'_x = 0 \\ F'_y = e\gamma_2 v_2 B_0 \sin \frac{2\pi x}{\lambda_0} \\ F'_z = -e\gamma_2 v_2 B_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda_0} \end{array} \right.$$

On doit inverser la transformation de Lorentz pour obtenir l'expression de x en fonction de x' et t' :

$$x = \gamma_2 (x' + v_2 t').$$

Compte tenu de ce que la vitesse des électrons dans $(\mathcal{R}')$ reste faible devant v_2 , on négligera x' devant $v_2 t'$, on a donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} F'_x = 0 \\ F'_y = e\gamma_2 v_2 B_0 \sin \frac{2\pi \gamma_2 v_2 t'}{\lambda_0} \\ F'_z = -e\gamma_2 v_2 B_0 \cos \frac{2\pi \gamma_2 v_2 t'}{\lambda_0} \end{array} \right.$$

IV.5.3. La force, donc l'accélération, est périodique, de fréquence ν' dans $(\mathcal{R}')$ donnée par :

$$\boxed{\nu' = \frac{\gamma_2 v_2}{\lambda_0}}.$$

Il s'agit maintenant de connaître la fréquence ν dans $(\mathcal{R})$ par un rayonnement émis dans le sens des x' croissants par des électrons se déplaçant à la vitesse v_2 vers les x positifs dans $(\mathcal{R})$.

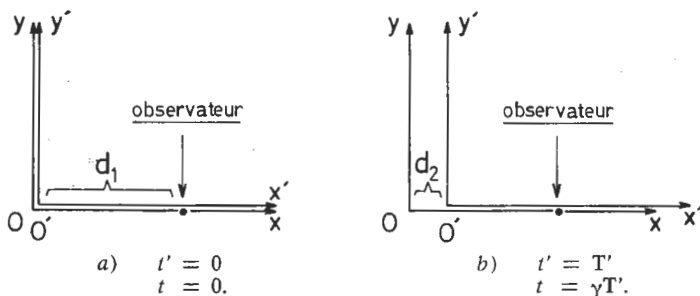


Fig. 6

Considérons un premier signal lumineux émis conventionnellement à $x' = 0$, $t' = 0$ par un électron de $(\mathcal{R}')$, soit $x = 0$, $t = 0$ dans $(\mathcal{R})$ (fig. 6 a). Dans $(\mathcal{R})$, ce signal se déplace à la vitesse c , donc arrive à l'observateur au temps :

$$T_1 = \frac{d_1}{c}$$

où d_1 est la distance entre l'électron et l'observateur, mesurée dans $(\mathcal{R})$.

Considérons maintenant un deuxième signal lumineux émis à $x' = 0$, $t' = T'$ où $T' = \frac{1}{\nu'}$ est la période de vibration de l'électron dans $(\mathcal{R}')$. Ce signal est émis à $x = d_2 = \gamma_2 v_2 T'$ $T_e = \gamma_2 T'$ dans $(\mathcal{R})$. Une fois émis, il se propage dans $(\mathcal{R})$ à la vitesse c et doit parcourir $d_1 - d_2$ pour atteindre l'observateur

en un temps $T_{p_r} = \frac{d_1 - d_2}{c}$.

L'instant de réception du deuxième signal est donc, dans $(\mathcal{R})$:

$$T_2 = T_e + T_{p_r} = \gamma_2 T' + \frac{d_1}{c} - \gamma_2 \frac{v_2}{c} T'$$

et la période mesurée dans $(\mathcal{R})$, vaut :

$$T = T_2 - T_1 = \gamma_2 \left(1 - \frac{v_2}{c} \right) T'$$

d'où la fréquence :

$$\nu = \frac{\nu'}{\gamma_2 \left(1 - \frac{v_2}{c} \right)},$$

soit :

$$\boxed{\nu = \frac{\nu_2}{\lambda_0 \left(1 - \frac{v_2}{c} \right)}}$$

Les longueurs d'ondes λ et λ' associées à ν et ν' sont données par :

$\lambda = \lambda_0 \frac{c}{v_2} \left(1 - \frac{v_2}{c} \right)$	$\lambda' = \lambda_0 \frac{c}{v_2} \sqrt{1 - \frac{v_2^2}{c^2}}$
--	---

Application numérique : On avait :

$$v_2 \cong c \quad \text{et} \quad 1 - \frac{v_2}{c} = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

donc :

$$\lambda = 1,4 \cdot 10^{-4} \lambda_0 \quad \text{soit} \quad \lambda = 4,48 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

ce rayonnement tombe dans l'infrarouge. On peut faire varier λ en agissant sur l'énergie cinétique des électrons qui entrent dans le champ magnétique, c'est-à-dire en faisant varier v_2 . En principe, en rendant les électrons de plus en plus relativistes, on pourrait diminuer encore la longueur d'onde du rayonnement, c'est-à-dire le rendre plus énergétique.

R. JULLIEN et A.-M. QUITTET.

C.A.P.E.S.

SESSION DE 1983

OPTION PHYSIQUE ET CHIMIE

COMPOSITION DE CHIMIE

(Durée : 4 heures)

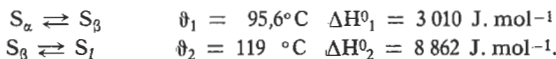
Aucun long développement n'est demandé : il est conseillé de répondre de façon concise aux questions posées.

DONNÉES NUMÉRIQUES

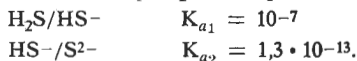
— Masse molaire de quelques éléments :

H : 1 g. mol ⁻¹	Cr : 52 g. mol ⁻¹
O : 16 g. mol ⁻¹	K : 39 g. mol ⁻¹
S : 32 g. mol ⁻¹	

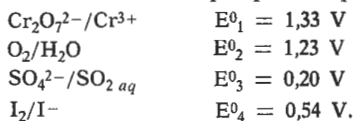
— Températures de changement d'état sous une atmosphère et enthalpies molaires standards de réaction pour quelques transformations du soufre :



— Constantes d'acidité de quelques couples acide/base à 25°C :



— Potentiels rédox standards de quelques couples à 25°C :



— Autres constantes :

$$\begin{array}{l} R = 8,32 \text{ J. K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ RT \\ \frac{\quad}{F} \text{Log}_e [X] = 0,059 \text{ log}_{10} [X] \text{ à } 25^\circ\text{C} \\ K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}. \end{array}$$

— Les réactions en solution aqueuse (aq) ont ici toutes lieu à 25°C. Les symboles des grandeurs thermodynamiques sont ceux habituellement utilisés : T, température thermodynamique ; p, pression ; H, enthalpie ; etc.

Partie A (COEFFICIENT : 2)

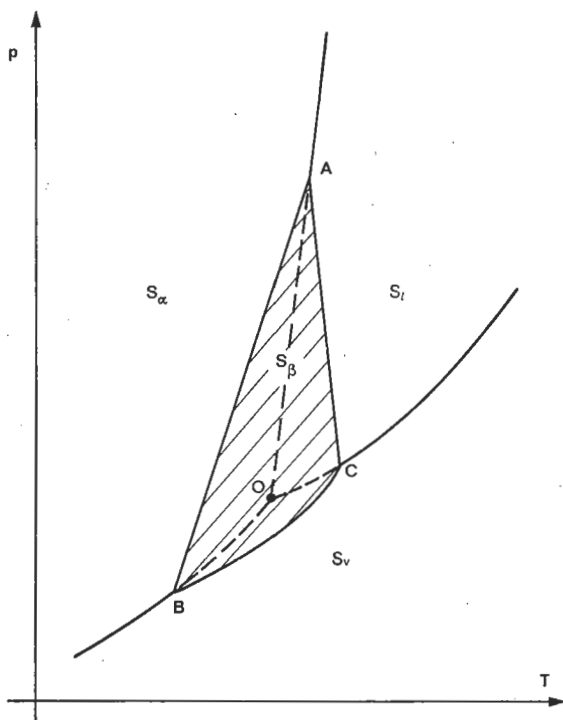


Diagramme des états du soufre

1. LE SOUFRE.

1.1. Quels sont le numéro atomique et la configuration électronique de l'oxygène et du soufre ?

1.2. Quels sont les états moléculaires de l'oxygène gazeux et du soufre solide ? En déduire le nom de ces corps simples dans ces états en nomenclature officielle.

1.3. L'oxygène et le soufre peuvent se présenter avec les degrés d'oxydation $-II$, $-I$, 0 ; le soufre peut en outre se présenter avec les degrés d'oxydation $+IV$ et $+VI$. Le justifier.

1.4. Quel est le degré d'oxydation de chacun des atomes de soufre dans l'ion thiosulfate, dans l'ion tétrathionate et dans l'ion peroxodisulfate ? Justifier la réponse en partant de la structure des ions.

1.5. En admettant qu'entre $95,6^\circ\text{C}$ et 119°C l'entropie et l'enthalpie des réactions :



et :



(S_α , S_β , S_l représentent respectivement le soufre solide, variété α , le soufre solide, variété β , le soufre liquide) sont indépendantes de la température, exprimer la différence d'enthalpie libre entre les formes liquide et α en fonction de la température : $G_l - G_\alpha = f(T)$.

En déduire la température de la transformation :



sous une pression d'une atmosphère. Dans quelles conditions expérimentales observe-t-on cette transformation ?

2. LE SOUFRE AU DEGRÉ D'OXYDATION — II.

2.1. Sous une atmosphère, les températures d'ébullition θ_e et de fusion θ_f du sulfure d'hydrogène et de l'eau sont les suivantes :

	θ_e	θ_f
H_2S	- 60,7 °C	- 85,5 °C
H_2O	100 °C	0 °C

Expliquer pourquoi les valeurs relatives au sulfure d'hydrogène sont plus faibles que les valeurs correspondantes de l'eau.

2.2. Le gaz de Lacq contient environ 16 % de sulfure d'hydrogène. On isole industriellement ce dernier des autres constituants ; préciser les réactifs généralement utilisés ; décrire les étapes de cette extraction.

2.3. Calculer le pH d'une solution aqueuse contenant 10^{-2} mole de sulfure d'hydrogène par litre.

2.4. On prépare une solution en mélangeant 20 ml de solution aqueuse de sulfure d'hydrogène 10^{-1} mol.l $^{-1}$ et 80 ml de solution aqueuse de sulfure de sodium $6,25 \cdot 10^{-2}$ mol.l $^{-1}$. Quel est son pH ?

2.5. Par barbotage on maintient saturée une solution de sulfure d'hydrogène ; la concentration en sulfure d'hydrogène $[H_2S]$ reste alors constante et égale à 10^{-1} mol.l $^{-1}$.

A l'aide de solutions tampons on peut faire varier, si nécessaire, le pH de la solution.

Cette solution contient également des ions Ni^{2+} et des ions Zn^{2+} tous deux à la concentration de 10^{-3} mol.l $^{-1}$.

Entre quelles valeurs limites doit être maintenu le pH de la solution pour que plus de 99 % des ions Ni^{2+} soient précipités sans que le sulfure de zinc ne précipite ? Calculer la concentration des ions Ni^{2+} lorsque le sulfure de zinc commence à précipiter.

2.6. Soit la réaction :



réalisée en phase homogène.

La vitesse de la réaction peut s'écrire :

$$v = k [\text{H}_2]^m [\text{S}]^n.$$

2.6.1. On suppose que $m = 1$. Dans un premier temps, la réaction est faite avec un grand excès de soufre. Le volume du mélange est de 218 cm³. La pression initiale d'hydrogène mesurée à 15°C est de 204 mm de mercure. La synthèse est réalisée à 402°C. Après 5 minutes de réaction, il y a formation de $8,4 \cdot 10^{-4}$ mole de sulfure d'hydrogène. Calculer la constante de vitesse apparente de cette réaction.

2.6.2. On réalise les expériences I et II ci-après à 402°C.

Expériences I :

Masse de soufre initiale	0,0534 g	0,0534 g	0,0534 g
Pression initiale de H ₂ mesurée à 15 °C.....	51 mmHg	102 mmHg	153 mmHg
Vitesse de formation de H ₂ S (exprimée en g.cm ⁻³ .s ⁻¹)....	3,98.10 ⁻⁸	7,98.10 ⁻⁸	11,95.10 ⁻⁸

Expériences II :

Masse de soufre initiale	0,0534 g	0,1000 g	0,1500 g
Pression initiale de H ₂ mesurée à 15 °C.....	153 mmHg	153 mmHg	153 mmHg
Vitesse de formation de H ₂ S (exprimée en g.cm ⁻³ .s ⁻¹)....	11,95.10 ⁻⁸	16,44.10 ⁻⁸	20,14.10 ⁻⁸

2.6.2.1. Vérifier que les résultats d'expérience ne s'opposent pas à l'hypothèse initiale $m = 1$.

2.6.2.2. Déterminer l'ordre de la réaction par rapport au soufre.

2.6.2.3. En déduire l'ordre global de la réaction.

2.6.3. La constante de vitesse de la réaction de synthèse de H₂S à 402°C est 3,56 fois plus élevée qu'à 374,5°C. Calculer l'énergie d'activation accompagnant la réaction en la supposant indépendante de la température entre 374,5°C et 402°C.

3. LE SOUFRE AU DEGRÉ D'OXYDATION + IV.

3.1. Quelles sont la structure électronique et la structure géométrique de la molécule de dioxyde de soufre ?

3.2. Calculer à pH = 3 les potentiels rédox standards apparents des couples Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺ ; O₂aq/H₂O ; SO₄²⁻/SO₂aq. En conclure qu'à pH = 3 le dioxyde de soufre en solution aqueuse est oxydé par l'oxygène et par l'ion dichromate ; écrire les équations correspondantes. On admettra qu'à pH = 3 le dioxyde de soufre dissous est entièrement sous forme de SO₂ et que le chrome (VI) est entièrement sous forme d'ions Cr₂O₇²⁻.

3.3. Une usine rejette par jour 100 m^3 contenant 72 mg.l^{-1} de dichromate de potassium et 5 mg.l^{-1} d'oxygène. Calculer la masse de SO_2 à injecter journellement pour réaliser les réactions d'oxydo-réduction prévisibles.

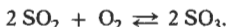
4. LE SOUFRE AU DEGRÉ D'OXYDATION + VI.

4.1. Quelle est la structure géométrique du trioxyde de soufre :

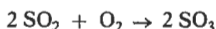
- à l'état gazeux,
- à l'état condensé ?

4.2. Indiquer sans aucun détail technologique le procédé d'obtention du trioxyde de soufre utilisé aujourd'hui dans l'industrie en précisant :

- les diverses étapes lorsque la synthèse s'effectue à partir du sulfure d'hydrogène,
- les conditions expérimentales (pression, température, catalyseur...) de l'étape :



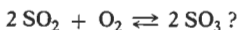
4.3. Entre 400 et 600°C , nous admettons que l'enthalpie standard de la réaction :



est indépendante de la température et vaut :

$$\Delta H^0 = -198 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

4.3.1. Quelles sont les influences respectives de la température et de la pression sur l'équilibre :



4.3.2. Quelle est l'influence de l'introduction à pression et températures constantes d'un gaz inerte tel que l'azote.

4.3.3. On part d'un mélange constitué initialement de n moles d'oxygène et de $2n$ moles de dioxyde de soufre. Soit α le taux de transformation du dioxyde de soufre défini par :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles de } \text{SO}_2 \text{ disparu}}{\text{nombre initial de moles de } \text{SO}_2}.$$

4.3.3.1. Exprimer la constante d'équilibre K_p en fonction de α et de la pression totale p à l'équilibre.

4.3.3.2. A 600°C et sous une pression d'équilibre d'une atmosphère, la valeur de α est égale à $0,7$. Calculer K_p à 600°C .

4.3.3.3. A quelle température ϑ (exprimée en $^\circ\text{C}$) faut-il opérer pour que, sous une atmosphère, α soit égal à $0,95$?

4.3.3.4. A cette température ϑ on injecte, non plus de l'oxygène, mais de l'air ($1/5$ d'oxygène, $4/5$ d'azote). On souhaite obtenir le même taux de transformation ($\alpha = 0,95$) en opérant toujours sous une pression d'une atmosphère. Dans quelle proportion faut-il alors

introduire le dioxyde de soufre et l'air ? Quelles conséquences peut-on en tirer pour la synthèse industrielle du trioxyde de soufre ?

4.4. Un oléum ne contient que de l'acide sulfurique, du trioxyde de soufre et du dioxyde de soufre. Avec les précautions nécessaires, on en dilue 8,292 g dans un litre d'eau, puis on fait deux prélèvements de 100 ml chacun.

- Le premier est dosé par une solution d'iode $5 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹ ; l'équivalence est obtenue après addition de 6 ml de solution d'iode.
- Le second est dosé par une solution d'hydroxyde de sodium $5 \cdot 10^{-1}$ mol.l⁻¹ ; l'équivalence, repérée par le virage de la phénol-phtaléine, est obtenue après avoir versé 37,2 ml de la solution basique.

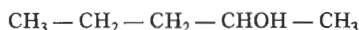
Déterminer la composition molaire de l'échantillon étudié.

Partie B (COEFFICIENT : 1)

On s'intéresse dans cette partie à l'aspect préparatif de quelques alcools et de leurs applications industrielles.

1. PRÉLIMINAIRES.

1.1. Désigner, en utilisant la nomenclature officielle, chacun des composés suivants :



1.2. Inversement, donner la formule structurale des composés suivants :

diméthyl-2,2 butanediol-1,3

méthyl-2 butyne-3 ol-2.

1.3. Indiquer les formules structurales et nommer en nomenclature officielle tous les alcools isomères de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

2. LE MÉTHANOL.

2.1. Le méthanol peut être employé partiellement comme adjuvant de l'essence pour augmenter l'indice d'octane.

2.1.1. Définir l'indice d'octane d'une essence.

2.1.2. Une autre façon d'augmenter l'indice d'octane consiste à ajouter du méthyl-tertiobutyl-éther $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{O} - \text{CH}_3$, qui est préparé par réaction du méthanol en présence de méthyl-2 propène en milieu acide.

Ecrire la réaction chimique associée à cette transformation et proposer un mécanisme réactionnel.

2.1.3. Le méthanol sert aussi à fabriquer le méthanal : deux procédés industriels sont utilisés, la déshydrogénation catalytique et l'oxydation catalytique par l'air.

Ecrire les réactions correspondantes.

Sachant que la réaction de déshydrogénation est endothermique et nécessite une température élevée, montrer qualitativement que la réaction d'oxydation est exothermique et permet de travailler à des températures plus basses.

3. L'ÉTHANOL.

3.1. Citer deux procédés industriels de fabrication de l'éthanol.

3.2. L'éthanol sert à fabriquer en particulier l'acétate d'éthyle (éthanoate d'éthyle).

Ecrire la réaction chimique correspondante.

Indiquer le mécanisme réactionnel.

4. LE PROPANOL-2.

Le propanol-2 est préparé par hydratation en phase liquide du propène issu des raffineries, en présence d'une solution d'acide sulfurique à 70 % environ sous 25 bars et 60°C environ ; on obtient un produit de formule brute $C_3H_8SO_4$ qui, dilué dans l'eau, donne l'alcool cherché.

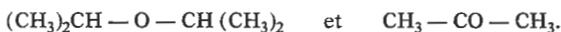
4.1. Quelle est la formule développée de $C_3H_8SO_4$?

Justifiez votre réponse.

4.2. Pourquoi cette réaction est-elle plus rapide qu'avec l'éthylène ?

4.3. Quelle est la réaction chimique associée à l'opération de dilution ?

4.4. On trouve en faibles proportions, comme produits annexes, les composés suivants :



Expliquer leur présence.

5. LE BUTANOL-1.

5.1. Une des méthodes de préparation industrielle du butanol-1 consiste à faire réagir d'abord à 20°C de l'éthanal en présence de soude diluée pendant quelques heures. On dose l'excès de soude par de l'acide acétique par exemple. On obtient un composé organique A de formule brute $C_4H_8O_2$.

5.1.1. Ecrire la réaction de préparation du composé A.

5.1.2. Indiquer le nom et la formule de A.

5.1.3. Préciser le mécanisme réactionnel correspondant.

5.2. Le produit A est déshydraté en présence d'un peu d'acide acétique ; on extrait l'eau par distillation. On obtient un produit B (de formule brute C_4H_6O) qui peut être converti facilement en butanol-1.

5.2.1. Quelle est la formule développée de B ? Indiquer son nom.

5.2.2. Proposer un mécanisme interprétant le passage de A vers B.

5.2.3. Pourquoi extrait-on l'eau par distillation ?

5.2.4. Comment réalise-t-on la transformation de B en butanol-1 ?

6. LE « GLYCOL ».

Le dihydroxy-1,2 éthane (ou éthane diol-1,2), appelé encore glycol est un diol.

6.1. Pour le préparer, on fait réagir de l'oxygène sur l'éthylène, vers 250°C, sous 20 bars en présence de catalyseur d'argent ; on obtient un composé C (formule brute C_2H_4O), qui peut réagir avec un excès d'eau sous la pression atmosphérique vers 40°C en présence d'un catalyseur acide pour donner le diol cherché.

6.1.1. Ecrire la réaction d'obtention de C et donner le nom de ce composé.

6.1.2. Ecrire la réaction permettant de passer de C au diol et proposer un schéma réactionnel interprétant cette transformation.

6.2. Le glycol peut réagir avec l'acide téréphtalique



en présence d'un catalyseur, sous vide, pour conduire à un polymère.

6.2.1. Donner le maillon élémentaire de la fibre polymérique obtenue.

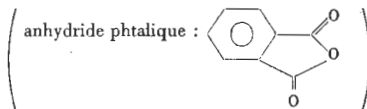
6.2.2. Comment appelle-t-on ce type de réaction ?

7. LE « GLYCÉROL ».

En nomenclature officielle, on peut l'appeler trihydroxy-1,2,3 propane.

7.1. Pourquoi le glycérol a-t-il un point d'ébullition élevé ? En déduire une application pratique courante.

7.2. Le glycérol et l'anhydride phtalique :



réagissent d'abord vers 250°C pour former une résine linéaire fusible, puis progressivement on obtient une résine polymérique non fusible utilisable en peinture.

7.2.1. De quelle réaction s'agit-il ?

7.2.2. Indiquer le maillon élémentaire de la résine linéaire.

7.2.3. Pourquoi y a-t-il durcissement progressif ?

SOLUTION

CHIMIE MINERALE ET GENERALE

1. LE SOUFRE.

1.1. L'oxygène et le soufre appartiennent tous les deux à la colonne VI.A du tableau périodique. Le numéro atomique de l'oxygène est $Z = 8$, sa configuration est $1s^2 2s^2 2p^4$; pour le soufre $Z = 16$ et la configuration est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$.

1.2. L'oxygène gazeux présente deux états moléculaires, l'un diatomique O_2 appelé dioxygène, l'autre triatomique O_3 appelé trioxygène ou encore ozone. A l'état solide, le soufre se présente sous forme d'un octogone gauche S_8 appelé le cyclooctasoufre.

1.3. La possibilité d'atteindre les degrés $+IV$ et $+VI$ pour le soufre provient de l'existence de sous-couche d ($3d^0$).

1.4. L'ion thiosulfate a pour formule $S_2O_3^{2-}$; sa structure est la suivante (fig. 1) :

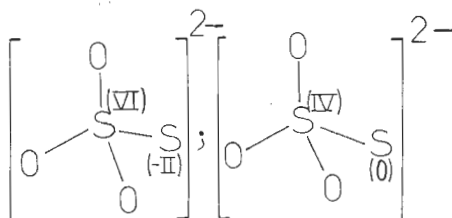


Fig. 1

Deux réponses sont possibles (fig. 1) :

- l'une qui consiste à donner au soufre central le N.O. $+VI$, l'autre atome ayant le même N.O. que les atomes d'oxygène soit $-II$;
- l'autre consiste à considérer l'atome central avec un N.O. de $+IV$, l'autre atome étant au degré 0 (zéro).

Quelle que soit la réponse, le N.O. moyen est de $+II$, ce qui est essentiel, soit pour équilibrer les équations, soit pour classer l'ion $S_2O_3^{2-}$ dans les diagrammes de Frost par exemple.

* L'ion peroxodisulfate a pour formule $S_2O_8^{2-}$; sa structure est la suivante :

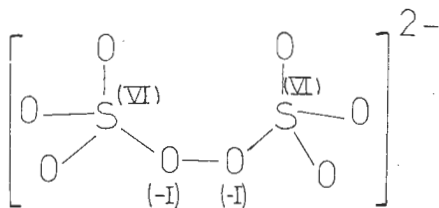


Fig. 2

Dans cet ion, chaque atome de soufre est au degré + VI, les propriétés oxydantes de cet ion ($E^0\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-} = 2,01 \text{ V}$) sont dues à l'entité peroxy —O—O— .

* L'ion tétrathionate a pour formule $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$; sa structure est la suivante :

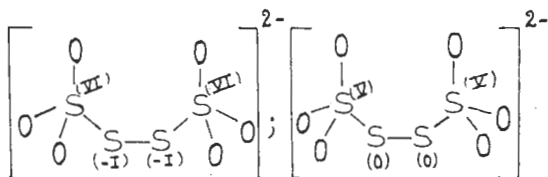


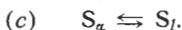
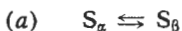
Fig. 3

Deux réponses sont possibles suivant que l'on considère le pont S—S de la même façon que le pont peroxy —O—O— ou non (fig. 3).

Dans les deux cas, le N.O. moyen est le même.

Pour plus de précisions sur les nombres d'oxydation de ces trois ions, lire les excellents articles de M. J. SALA-PALA [1] et de M. BERNARD [2].

1.5. Considérons les transformations (a), (b), (c) :



On constate que $(c) = (a) + (b)$, donc :

$$\Delta G_c^0 = \Delta G_a^0 + \Delta G_b^0$$

$$\Delta G_c^0 = \Delta H_a - T \Delta S_a^0$$

S_a étant indépendant de T, on peut calculer ΔS_a^0 pour $t = 95,6^\circ\text{C}$ ($T = 368,75 \text{ K}$); à cette température, $\Delta G_a^0 = 0$, d'où :

$$\Delta S_a^0 = \frac{\Delta H_a^0}{T} = 8,16 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_a^0 = 3\,010 - 8,16 T$$

$$\Delta G_b^0 = \Delta H_b^0 - T \Delta S_b^0.$$

En procédant comme précédemment, on obtient pour $t = 119^\circ \text{C}$ ($T = 392,15 \text{ K}$) :

$$\Delta S_b^0 = \frac{\Delta H_b^0}{T} = 22,60 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_b^0 = 8\,862 - 22,60 T$$

$$\Delta G_c^0 = \Delta G_b^0 + \Delta G_a^0 = 11\,872 - 30,76 T.$$

Pour la transformation $S_\alpha \rightleftharpoons S_l$ $\Delta G_c^0 = 0$ à l'équilibre, d'où :

$$T = \frac{11\,872}{30,76} = 385,95 \text{ K}$$

soit :

$$t = 112,8^\circ \text{C}.$$

La transformation $S_\alpha \rightleftharpoons S_l$ est rapide alors que la transformation $S_\alpha \rightleftharpoons S_\beta$ est lente, aussi observera-t-on la fusion de S_α lors d'un chauffage rapide du soufre solide S_α .

2. LE SOUFRE AU DEGRÉ — II.

2.1. Les valeurs plus faibles, observées pour les températures de changement d'état du sulfure d'hydrogène s'expliquent par la quasi-absence de liaison hydrogène entre les molécules de H_2S .

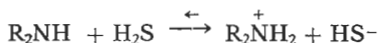
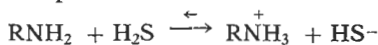
2.2. Le sulfure d'hydrogène est un acide : l'acide sulfhydrique ; pour l'éliminer du gaz naturel, on le fait réagir avec des bases, généralement des bases azotées. Les plus fréquemment utilisées sont :

— l'éthanolamine : $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$;

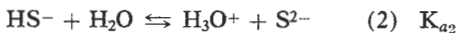
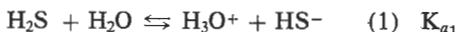
— la diéthanolamine : $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Ce procédé permet aussi d'éliminer le dioxyde de carbone CO_2 . Par chauffage vers 140°C , les « sels » d'amines obtenus se décomposent en H_2S , CO_2 et amines [3].

La réaction entre les amines et l'acide sulfhydrique est une réaction acido-basique :



2.3. H_2S réagit avec l'eau :



$$K_{a_1} = 10^{-7} \quad K_{a_2} = 1,3 \cdot 10^{-13}.$$

La réaction (1) est prépondérante, aussi peut-on négliger la réaction (2) ($K_{a_1} \gg K_{a_2}$).

$$[\text{HS}^-] + \cancel{[\text{OH}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = 10^{-2}$$

K_{a_1} étant très petit, $[\text{HS}^-] \ll [\text{H}_2\text{S}]$, d'où : $[\text{H}_2\text{S}] \simeq 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$.

$$K_{a_1} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

d'où :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{a_1} \cdot [\text{H}_2\text{S}])^{1/2}$$

$$\text{pH} = 1/2 \text{ p}K_a - 1/2 \log c$$

$$\text{pH} = 4,5.$$

2.4. Calculons les concentrations initialement introduites :

$$[\text{H}_2\text{S}]_i = \frac{20 \cdot 10^{-1}}{100} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$$

$$[\text{S}^{2-}]_i = \frac{80 \cdot 6,25 \cdot 10^{-2}}{100} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+]_i = 2 [\text{S}^{2-}]_i = 10^{-1} \text{ mol. l}^{-1}.$$

Posons : $x = [\text{OH}^-]$.

$$[\text{Na}^+] + \cancel{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2 [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-] = 10 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{S}^{2-}]_i + [\text{H}_2\text{S}]_i = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + \cancel{[\text{H}_2\text{S}]} = 7 \cdot 10^{-2}$$

d'où :

$$[\text{S}^{2-}] = 3 \cdot 10^{-2} - x$$

et :

$$[\text{HS}^-] = 4 \cdot 10^{-2} + x$$

$$K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]} = \frac{(3 \cdot 10^{-2} - x)(K_e)}{(4 \cdot 10^{-2} + x)(x)}$$

d'où :

$$x = [\text{OH}^-] = 1,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$$

et :

$$\text{pH} = 14 - \log x = 12,24$$

$$\text{pH} = 12,24.$$

2.5. Pour H_2S , on a :

$$K_{a1} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]} \quad K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]}$$

et :

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[S^{2-}] \cdot h^2}{[H_2S]} \quad \text{avec} \quad h = [H_3O^+]$$

d'où :

$$[S^{2-}] = \frac{[H_2S] K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2} = \frac{1,3 \cdot 10^{-21}}{h^2}. \quad (1)$$

* $[Ni^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ dans la solution initiale, lorsque 99 % d'ion nickel II ont précipité $[Ni^{2+}] \leq 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

$$\text{Or :} \quad K_{s1} = [Ni^{2+}][S^{2-}]$$

$$\text{d'où :} \quad [S^{2-}] \geq \frac{K_s}{[Ni^{2+}]}; [S^{2-}] \geq 10^5 K_s$$

$$\text{soit :} \quad h^2 \leq \frac{1,3 \cdot 10^{-26}}{K_s}$$

en tenant compte de (1),

$$\text{c'est-à-dire :} \quad \underline{\text{pH} \geq 12,94 - 1/2 \text{ p}K_s.}$$

En prenant pour : $K_s = 10^{-24}$:

$$\text{pH} \geq 0,94.$$

Le sulfure de zinc ne précipitera pas tant que :

$$[Zn^{2+}][S^{2-}] \leq K'_s,$$

or : $[Zn^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, d'où : $[S^{2-}] \leq 10^3 \cdot K'_s$, soit :

$$h^2 \geq \frac{1,3 \cdot 10^{-24}}{K'_s}$$

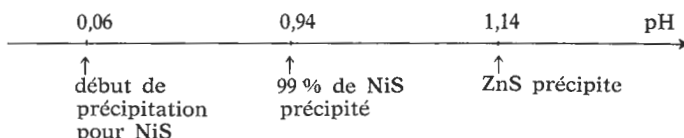
en tenant compte de (1),

$$\text{c'est-à-dire :} \quad \underline{\text{pH} \leq 11,94 - 1/2 \text{ p}K'_s.}$$

En prenant pour : $K'_s = 2,5 \cdot 10^{-22}$:

$$\text{pH} \leq 1,14.$$

D'où le résultat :



Lorsque le sulfure de zinc commence à précipiter, on a :

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K'_s}{[\text{S}^{2-}]} = 10^{-3}.$$

Pour Ni^{2+} , on a toujours $[\text{Ni}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{S}^{2-}]}$, d'où :

$$[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-3} \cdot \frac{K_s}{K'_s}, \text{ soit :}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}.$$

2.6.1. En réalisant la réaction avec un grand excès de soufre, on peut considérer qu'il y a dégénérescence par rapport au soufre et donc considérer la concentration en soufre comme constante. La vitesse s'écrit alors :

$$v = k' [\text{H}_2]^m$$

avec : $k' = k [\text{S}]^n.$

Supposons que $m = 1$,

$$v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k' [\text{H}_2]$$

d'où : $\text{Log} \frac{[\text{H}_2]_0}{[\text{H}_2]} = k't,$

soit :

$$k' = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{[\text{H}_2]_0}{[\text{H}_2]} = \frac{1}{t} \text{Log} \frac{(n_{\text{H}_2})_0}{n_{\text{H}_2}}.$$

$$\text{A } t = 0 \quad (n_{\text{H}_2})_0 = \frac{PV}{RT} = 2,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

A $t = 5 \text{ min},$

$$n_{\text{H}_2} = (n_{\text{H}_2})_0 - (n_{\text{H}_2})_s = 1,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

d'où : $k' = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$

2.6.2.1. On constate, la masse de soufre initiale étant constante, que la vitesse initiale est proportionnelle à la pression initiale d'hydrogène ; on peut donc écrire :

$$v_0 = K \cdot P_{\text{O}_{\text{H}_2}}$$

ce qui est compatible avec $m = 1.$

2.6.2.2. La pression initiale d'hydrogène étant constante, écrivons l'expression de la vitesse initiale :

$$v_0 = k [H_2] \cdot [S]^n = K \cdot [S]^n$$

soit : $\text{Log } v_0 = \text{Log } K + n \text{Log } [S].$

En traçant le graphe $\text{Log } v_0 = f(\text{Log } [S])$, on obtient une droite de pente 0,5, d'où $n = 0,5$.

La vitesse initiale peut alors s'écrire :

$$v_0 = k [H_2] [S]^{1/2}.$$

L'ordre global de la réaction est donc : $m + n = 1,5$.

2.6.3. Ecrivons la loi d'Arrhénius :

$$k = A e^{-E/RT}$$

où E est l'énergie d'activation.

En supposant E constant entre 374,5°C ($T = 647,65 \text{ K}$) et 402°C ($T' = 675,15$), on a :

$$\frac{k}{k'} = e^{E/R (1/T' - 1/T)}$$

soit :

$$\text{Log } \frac{k}{k'} = \frac{E}{R} \frac{T - T'}{T \cdot T'}$$

d'où :

$$E = \frac{R \cdot T \cdot T'}{T - T'} \cdot \text{Log } \frac{k}{k'}$$

$$E \simeq 168 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

3. LE SOUFRE AU DEGRÉ D'OXYDATION + IV.

3.1. Le dioxyde de soufre est une molécule triangulaire (fig. 4) :

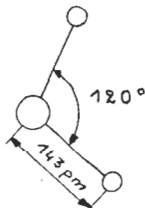


Fig. 4

SO_2 présente un fort moment dipolaire :

$$\mu = 1,6 \text{ debye} = 5,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m.}$$

ce que justifie sa structure électronique (fig. 5) :

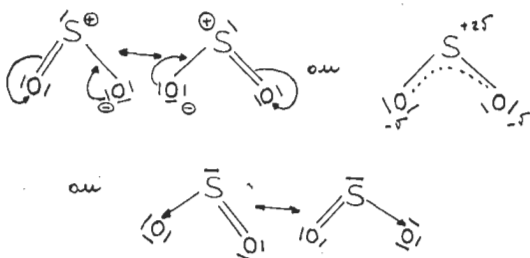
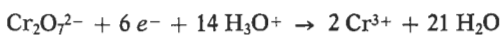


Fig. 5

3.2. * Soit le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$:



$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

d'où : $E_1^0 = 1,33 - 0,138 \text{ pH}$

à : $\text{pH} = 3 \quad E_1^0 = 0,92 \text{ V.}$

* Soit le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:



$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{4} \log P_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4$$

d'où : $E_2^0 = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$

à : $\text{pH} = 3 \quad E_2^0 = 1,05 \text{ V.}$

* Soit le couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$:



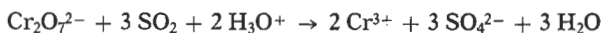
$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{SO}_2]}$$

d'où : $E_3^0 = 0,20 - 0,118 \text{ pH}$

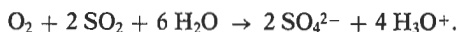
à : $\text{pH} = 3 \quad E_3^0 = -0,15 \text{ V.}$

(On a noté E_i^0 le potentiel redox standard apparent).

On constate à $\text{pH} = 3$ que E_1^0 et E_2^0 sont tous les deux supérieurs à E_3^0 , aussi le dioxyde de soufre est-il oxydé par l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et l'oxygène dissous, d'où les équations :



et :



3.3. La masse molaire de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ est 294 g. mol^{-1} ; dans 100 m^3 « d'eau », il y a : $24,49 \text{ mol}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et $15,625 \text{ mol}$ d'oxygène ; il faut donc injecter $24,49 \times 3 + 2 \times 15,625 \text{ mol.}$ de dioxyde de soufre, soit $104,72 \text{ mol.}$

La masse à injecter est donc de 6702 g.

Ce procédé est effectivement utilisé pour purifier l'eau rejetée par certaines usines, les ions sulfates étant ensuite précipités.

4. LE SOUFRE AU DEGRÉ D'OXYDATION + VI.

4.1. Le trioxyde de soufre gazeux de formule SO_3 est une molécule plane symétrique (fig. 6) :

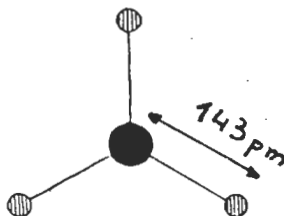


Fig. 6

A l'état condensé solide ou liquide, le trioxyde de soufre existe sous différentes variétés polymérisées ; on distingue principalement :

- une forme constituée de molécules trimères (fig. 7) peu stable :

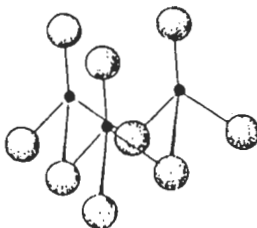


Fig. 7

- une forme constituée de macromolécules unidimensionnelles (fig. 8) :

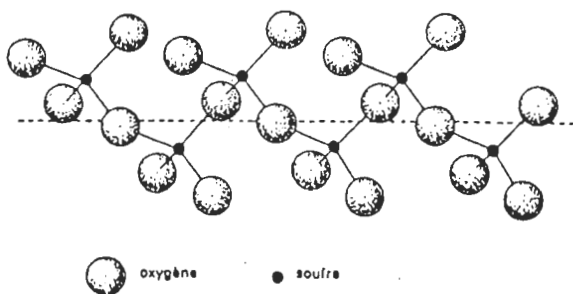
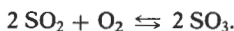
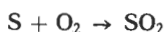
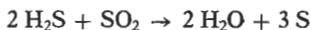
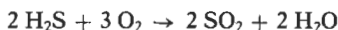


Fig. 8

— une troisième forme enfin plus stable constituée de macromolécules bidimensionnelles, obtenues par « pontage » des précédentes.

A l'état condensé, SO_3 correspond donc à une formule statistique.

4.2. L'obtention du trioxyde de soufre à partir du sulfure d'hydrogène peut être schématisée par les équations suivantes :



Cette dernière étape se fait industriellement à une température voisine de 450°C , sous une pression de l'ordre de 1 atmosphère ; cependant, pour améliorer le rendement lorsque la synthèse se fait avec de l'air, certaines unités travaillent sous une pression de 5 atmosphères.

Cette réaction se fait en présence de catalyseur ; aujourd'hui, on utilise le pentaoxyde de divanadium V_2O_5 sur un support en silice SiO_2 en présence d'oxyde de potassium K_2O comme promoteur.

4.3. * La synthèse de SO_3 est exothermique :

$$\Delta H^0 = -198 \text{ kJ. mol}^{-1},$$

toute élévation de température va, d'après la relation de

$$\text{Van't Hoff : } d \log K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT, \text{ favoriser la dissociation de } \text{SO}_3.$$

Il est donc conseillé de travailler avec des températures peu élevées pour favoriser la synthèse de SO_3 , cependant pour des

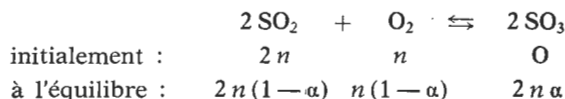
raisons cinétiques, la température habituelle de synthèse est de l'ordre de 450°C.

* A 450°C, tous les constituants sont gazeux ; d'après la loi de Chatelier, une élévation de pression favorise le sens correspondant à une diminution du nombre de moles gazeuses : la synthèse de SO_3 est donc favorisée par une augmentation de pression.

* A température et pression constantes, l'introduction d'un gaz inerte correspond à une dilution du mélange, ce qui provoque une évolution du système dans le sens de la dissociation de SO_3 .

Une étude quantitative de l'influence d'un gaz inerte dans le système (SO_2 , O_2 , SO_3) est développée par M. GARRIC [6].

* Etudions la constante d'équilibre :



Le nombre de moles total est $n(3-\alpha)$ et la pression totale est P , d'où :

$$P_{\text{O}_2} = \frac{1-\alpha}{3-\alpha} P; \quad P_{\text{SO}_2} = \frac{2(1-\alpha)}{(3-\alpha)} P; \quad P_{\text{SO}_3} = \frac{2\alpha}{(3-\alpha)} P,$$

alors :

$$K_p = \frac{(P_{\text{SO}_3})^2}{(P_{\text{O}_2})(P_{\text{SO}_2})^2} = \frac{\alpha^2(3-\alpha)}{(1-\alpha)^3 \cdot P}.$$

* A 600°C, $P = 1 \text{ atm}$, $\alpha = 0,7$, d'où : $K_p = 41,74$.

* Si, sous une atmosphère, $\alpha = 0,95$, alors $K'_p = 14\,801$ et ce, à la température ϑ .

La loi de Van't Hoff s'écrit : $\frac{d \log K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$, ΔH étant supposé indépendante de T , on peut écrire :

$$\log \frac{K'_p}{K_p} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

soit :

$$\frac{1}{T'} = \frac{1}{T} - \frac{R}{\Delta H} \log \frac{K'_p}{K_p},$$

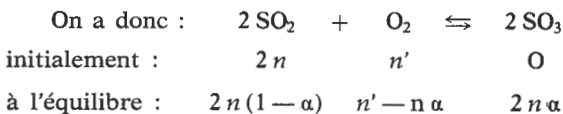
d'où : $T' = 718,3 \text{ K}$, soit : $\vartheta \simeq 445^\circ \text{C}$.

* Considérons à présent la synthèse à partir de l'air :

— soit $2n$ le nombre de moles initial de SO_2 ,

— soit n' le nombre de moles initial d'oxygène.

L'air introduit correspond à n' moles d'oxygène et $4n'$ moles d'azote.



Le nombre de moles total est donc :

$$2n(1-\alpha) + n' - n\alpha + 2n\alpha + 4n',$$

$$\text{soit :} \quad 2n + 5n' - n\alpha.$$

En posant $\frac{n'}{n} = x$, il vient :

$$P_{\text{O}_2} = \frac{(x-\alpha)}{2+5x-\alpha} P; \quad P_{\text{SO}_2} = \frac{2(1-\alpha)P}{2+5x-\alpha};$$

$$P_{\text{SO}_3} = \frac{2\alpha P}{2+5x-\alpha},$$

d'où K_p :

$$K_p = \frac{\alpha^2(2+5x-\alpha)}{(1-\alpha)^2(x-\alpha)P}.$$

En prenant $K_p = 14\,801$; $\alpha = 0,95$ et $P = 1$ atm, on trouve $x = 1,11$, soit : $n' = 1,11 n$.

Pour obtenir $\alpha = 0,95$, il faut donc introduire le dioxyde de soufre et l'oxygène dans le rapport $\frac{n'}{2n} = 0,555$, d'où les proportions :

$$\frac{V_{\text{air}}}{V_{\text{dioxyde de soufre}}} = \frac{n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}}{n_{\text{SO}_2}} = \frac{5}{2} x = 2,77.$$

Ce résultat justifie le léger excès d'oxygène par rapport aux proportions stoechiométriques utilisé industriellement.

4.4. L'oléum contient du dioxyde de soufre, du trioxyde de soufre et de l'acide sulfurique.

* A l'aide d'iode ($E^0_{I_2/I^-} = 0,54$ V), on dose le dioxyde de soufre ($E^0_{SO_4^{2-}/SO_2} = 0,2$ V).



$$[I_2] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$v_{SO_2} = 100 \text{ ml} \quad v_{I_2} = 6 \text{ ml},$$

$$\text{d'où :} \quad [SO_2] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.$$

Dans l'échantillon, il y a donc $3 \cdot 10^{-3}$ mol de SO_2 , soit 0,192 g.

* A l'aide de l'hydroxyde de sodium, on dose l'acide sulfurique mais aussi le trioxyde de soufre et le dioxyde de soufre ou les acides correspondants qui sont tous des « diacides ». Le nombre de moles total est donc, pour un litre de :

$$\frac{1}{2} \frac{5 \cdot 10^{-1} \cdot 37,2}{100} = 0,093.$$

Il y a $3 \cdot 10^{-3}$ mol. de SO_2 , d'où :

$$n_{SO_3} + n_{H_2SO_4} = 0,09.$$

D'autre part :

$$m_{SO_3} + m_{H_2SO_4} = m_{tot} - m_{SO_2} = 8,1 \text{ g},$$

d'où le système :

$$80 n_{SO_3} + 98 n_{H_2SO_4} = 8,1$$

et :

$$n_{SO_3} + n_{H_2SO_4} = 0,09$$

soit :

$$n_{SO_3} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{H_2SO_4} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

En conclusion :

	nombre de moles	masse (g)
SO_2	$3 \cdot 10^{-3}$	0,192
SO_3	$4 \cdot 10^{-2}$	3,2
H_2SO_4	$5 \cdot 10^{-2}$	4,9

CHIMIE ORGANIQUE

1. PRÉLIMINAIRES.

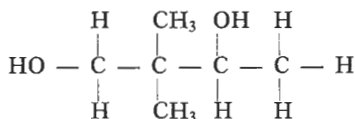
1.1. Utilisons les règles de la nomenclature officielle [7], [8] pour nommer les différents corps étudiés.

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$: pentanol-2,

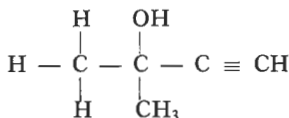
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$: méthyl-3 butanol-2,

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$: phényl-1 éthanol.

1.2. Diméthyl-2,2 butane diol-1,3 :



Méthyl-2 butyne-3 ol-2 :



1.3. Butanol-1 : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$.

Butanol-2 (R et S) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_3$

Méthyl-2 propanol-1 : $\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH}_2\text{OH}$.

Méthyl-2 propanol-2 : $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{OH}) - \text{CH}_3$.

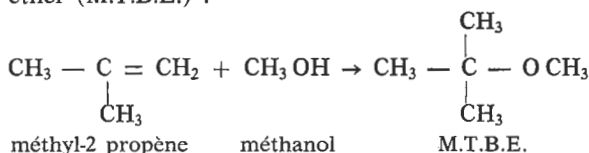
Soit, au total, 5 isomères.

2. LE MÉTHANOL $\text{CH}_3 - \text{OH}$.

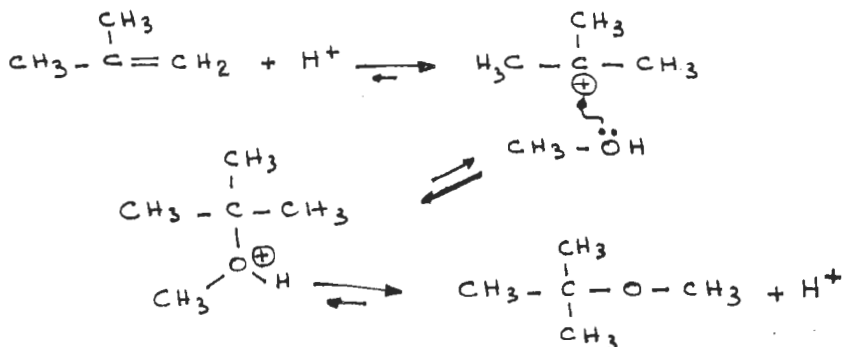
* L'indice d'octane mesure les performances d'un carburant en indiquant la résistance qu'il offre à l'auto-inflammation

(« knocking » ou cognement) : une essence a l'indice n , si elle résiste à une augmentation de pression de la même façon qu'un mélange contenant n volumes de triméthyl-2,2,4 pentane (« isooctane ») et $(100 - n)$ volumes d'heptane. Pour l'essence « ordinaire », $n \simeq 86$, pour le « super », $n \simeq 96$.

* Préparation du méthoxy-diméthyl éthane ou méthyl-tertio butyl éther (M.T.B.E.) :



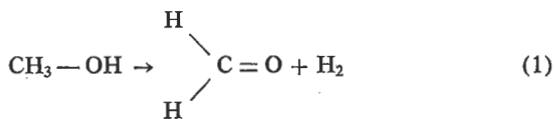
Le mécanisme le plus probable étant :



* Oxydations du méthanol :

— déshydrogénation :

En présence de cuivre ou d'argent, le méthanol est déshydrogéné et conduit au méthanal :

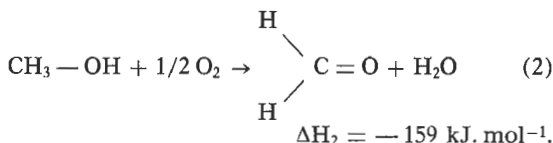


$$\Delta H_1 = +84 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

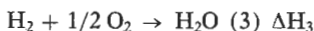
Cette réaction est endothermique.

— oxydation par l'oxygène de l'air :

En présence d'air, l'hydrogène brûle, il y a alors oxydeshydrogénation du méthanol :



L'équation (2) traduisant les deux étapes :



avec : $\Delta H_3 = -243 \text{ kJ. mol}^{-1}$.

C'est la réaction (3) qui assure l'exothermicité de l'oxydeshydrogénation et permet ainsi de travailler à des températures plus basses sans qu'il y ait besoin d'entretenir le chauffage du catalyseur.

Un autre procédé, réalisant directement l'oxydation du méthanol en méthanal utilise un catalyseur, mélange de Fe_2O_3 et de MoO_3 .

3. L'ÉTHANOL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

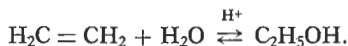
L'éthanol est fabriqué industriellement à partir d'éthylène, selon deux procédés :

— hydratation indirecte par addition de H_2SO_4 et hydrolyse des esters sulfuriques obtenus :



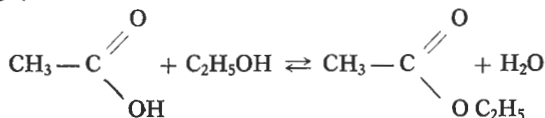
L'hydrolyse conduit à un mélange d'éthanol, d'éthoxyéthane et d'acide sulfurique.

— hydratation catalytique, de préférence en phase gazeuse (300°C ; 70 bars) en présence de catalyseur acide ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$) :

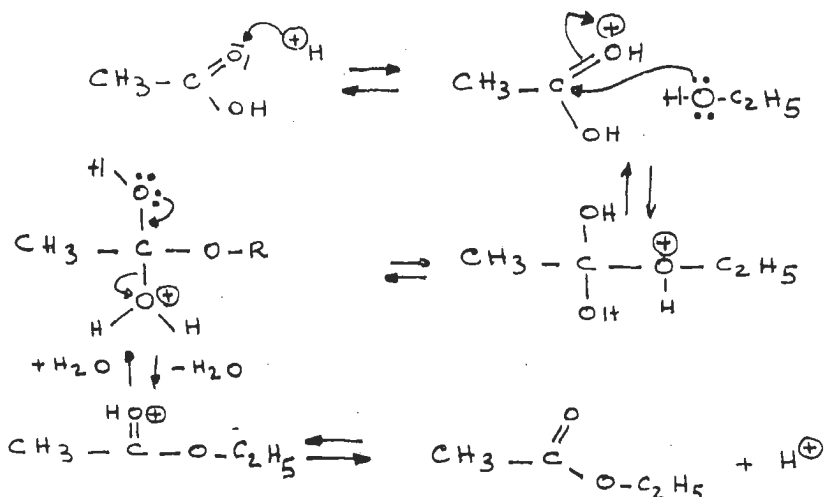


Le taux de conversion est faible (4 %) aussi procède-t-on par recyclage.

* L'éthanol est utilisé pour la synthèse de l'éthanoate d'éthyle :



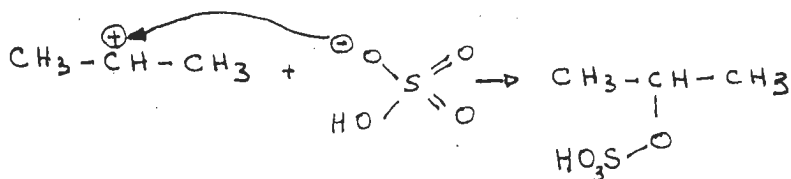
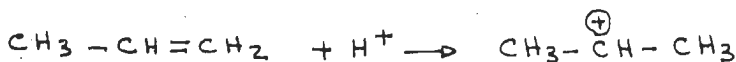
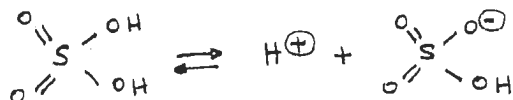
En catalyse acide, le mécanisme est le suivant :



4. LE PROPANOL-2 : $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$.



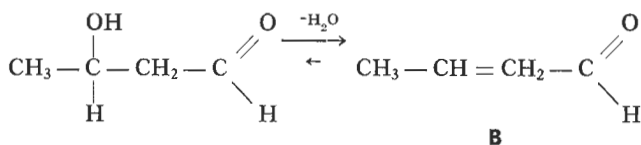
En présence d'acide sulfurique, le propène donne l'hydrogénosulfate de méthyl éthyle :



* Le carbocation qui se forme est plus stable que celui qu'on obtiendrait avec l'éthylène (C_2H_5^+), aussi la réaction est-elle plus rapide avec le propène qu'avec l'éthylène.

Par action de l'eau, il se produit une dilution et surtout une hydrolyse :

* En présence d'acide éthanoïque vers 90°C - 110°C, on observe une crotonation (déshydratation) :

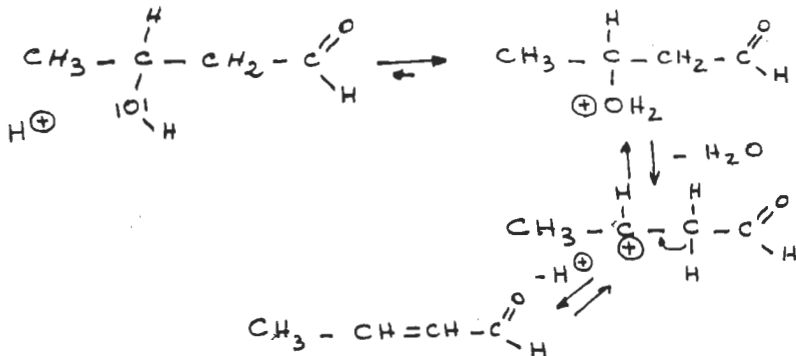


B est le butène-2, al appelé aldéhyde crotonique ou crotonaldéhyde.

Le butène-2, al est alors hydrogéné sur des catalyseurs à base de Cu—Cr à 170°C - 180°C. Ce procédé est utilisé aux Etats-Unis et au Japon pour préparer une partie de leur butanol-1.

Le nickel est aussi utilisé comme catalyseur.

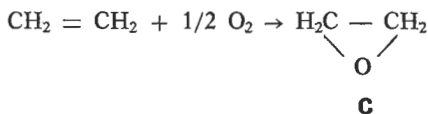
Le passage de A à B suppose une catalyse acide :



L'extraction de l'eau par distillation a pour effet de déplacer l'équilibre dans le sens d'une plus grande formation de butène-2, al.

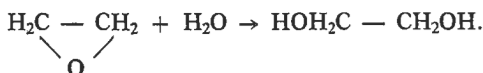
6. LE « GLYCOL » OU ÉTHANE DIOL-1,2 : $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

L'éthane diol-1,2 est aujourd'hui essentiellement préparé par hydrolyse de l'oxyde d'éthylène. L'oxyde d'éthylène ou oxiranne est obtenu par action de l'oxygène sur l'éthylène en présence d'argent ou d'oxyde d'argent :

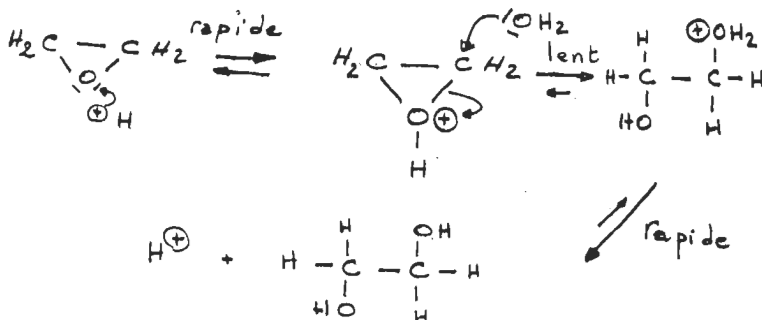


Afin d'éviter la combustion de C_2H_4 et de C_2H_4O , le mélange réactionnel est additionné de dichloro-1,2 éthane.

L'oxyde d'éthylène est alors hydrolysé :



En milieu acide, le mécanisme est le suivant :



* L'éthane diol-1,2 réagit avec l'acide benzène dicarboxylique-1,4 (ou acide téréphtalique) ; on dit qu'il y a polycondensation (fig. 9) :

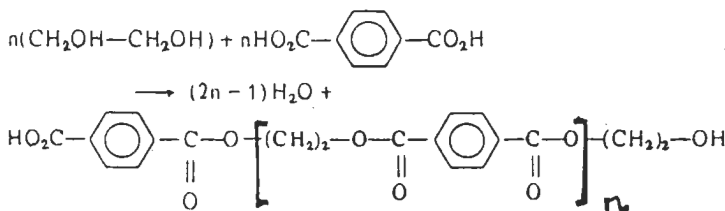


Fig. 9

le maillon élémentaire de la fibre étant représenté entre crochets et en caractères gras.

7. LE GLYCÉROL OU PROPANE TRIOL-1,2,3 : $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

Le propane triol-1,2,3 a un point d'ébullition élevé (290°C) ; cela s'explique par la présence de très nombreuses liaisons hydrogènes intermoléculaires. Ceci explique aussi que le propane triol-1,2,3 soit souvent utilisé comme antigel, comme agent d'humidification ou comme lubrifiant.

Par polycondensation le propane triol-1,2,3 donne, avec l'anhydride orthophtalique, des résines. Dans un premier temps, il se forme des macromolécules linéaires (fig. 10) :

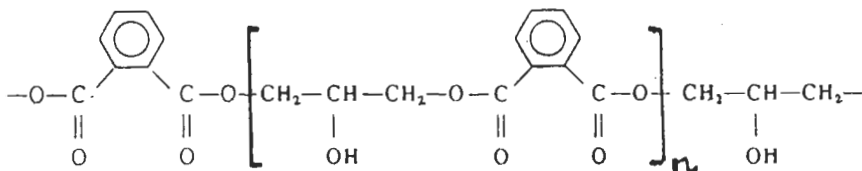


Fig. 10

puis, vers 250°C, par estérification des fonctions alcool secondaires, il se forme un polymère tridimensionnel (fig. 11) d'où le durcissement progressif observé.

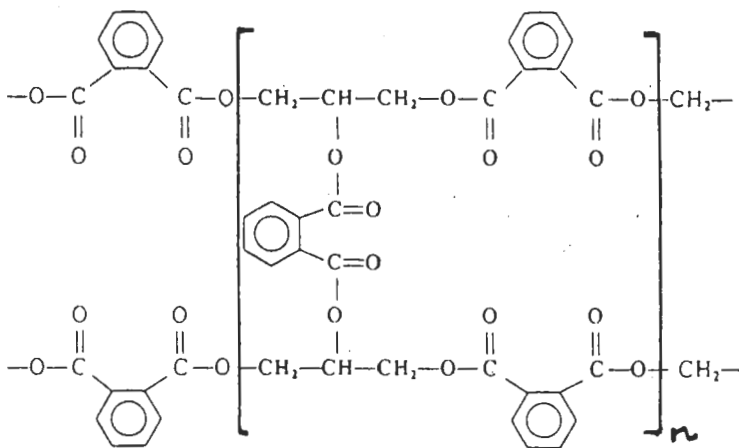


Fig. 11

Les principales réactions étudiées en chimie organique sont très bien décrites dans l'ouvrage de K. WEISSERMEL et H.-J. ARPE [9]. Pour les mécanismes, on se reportera aux ouvrages de chimie organique théorique classique [10], [11] et [12] par exemple.

André DURUPHTY,
(Lycée Jean-Perrin, Marseille).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. SALA-PALA. — *Bulletin de l'Union des Physiciens*. B.U.P. n° 648, 201, 1982.
 - [2] M. BERNARD. — B.U.P. n° 654, 1053, 1983.
 - [3] J. WALLON. — B.U.P. n° 619, 359, 1979.
 - [4] A. DUBOIS-SALMON. — *Chimie de l'état solide*. Masson, Paris, 1978.
 - [5] M. BERNARD. — *Chimie minérale*. Tome 2. Armand Colin, Paris, 1968.
 - [6] M. GARRIC. — *Cours de chimie*. Tome 2, p. 74. Dunod, Paris, 1971.
 - [7] N. LOZAC'H. — *La nomenclature en chimie organique*. Masson, Paris, 1967.
 - [8] SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE. — *Règles de nomenclature pour la chimie organique*.
 - [9] K. WEISSERMEL, H.-J. ARPE. — *Chimie organique industrielle*. Masson, Paris, 1981.
 - [10] ALLINGER et Cie. — *Chimie organique*. Mc Graw Hill, Paris, 1976. 3 volumes.
 - [11] P. ARNAUD. — *Chimie organique*. Dunod, Paris, 1981.
 - [12] R. DIDIER, J. FOURNIER. — *Manuel de chimie organique*. Mc Graw Hill. Paris, 1983.
-

Agrégation

SESSION DE 1983

OPTION PHYSIQUE

Epreuve C

PROBLEME DE PHYSIQUE

(Durée : 6 heures)

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

D'autre part, les candidats qui penseraient avoir repéré une anomalie dans le libellé d'une (ou plusieurs) question(s) le noteront dans leur copie, en exposant succinctement les raisons de leurs doutes, et la réinterprétation qu'ils pensent judicieux d'apporter à l'énoncé. Il est inutile qu'ils interrogent à ce sujet les personnes chargées de la surveillance de l'épreuve, qui ont mission de ne procéder à aucune communication relative aux sujets des épreuves.

Ce problème a pour but l'étude de certaines propriétés des supraconducteurs, qui présentent de nombreux comportements surprenants, autres que l'absence de résistivité ; ces comportements proviennent fondamentalement du fait que ce sont, dans un sens que le problème précisera, des systèmes quantiques macroscopiques.

Dans la première partie, on étudie la nature de la transition métal normal $\longleftrightarrow$ supraconducteur dans le cadre de la mécanique quantique.

Dans la seconde partie, on établit l'équation fondamentale du comportement d'un supraconducteur dans un champ magnétique (équation de London) et on étudie quelques conséquences immédiates.

La troisième partie est consacrée à quelques autres phénomènes magnétiques dans les supraconducteurs.

On utilisera les formules mathématiques et données numériques ci-après :

$\zeta(x)$ dénotant la fonction de Riemann : $\zeta(x) = \sum_{p=1}^{\infty} p^{-x}$, on a :

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \sum_{p=1}^{\infty} p^{-3/2} = 2,612 \quad \text{et} \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = \sum_{p=1}^{\infty} p^{-5/2} = 1,341$$

$\Gamma(x)$ dénotant la fonction d'Euler :

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} dt e^{-t} t^{x-1}, \text{ on a :}$$

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \int_0^\infty dx e^{-x} x^{1/2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

Enfin, pour tout champ de vecteurs $\mathbf{H}$, de composantes H_1, H_2, H_3 dans un repère orthonormé $Ox_1 x_2 x_3$, on peut définir un autre champ de vecteurs, noté $(\mathbf{H} \cdot \text{grad}) \mathbf{H}$ de composante suivant Ox_j :

$$\sum_i H_i \frac{\partial H_j}{\partial x_i}.$$

Ce champ de vecteurs satisfait à l'identité :

$$(\mathbf{H} \cdot \text{grad}) \mathbf{H} = -\mathbf{H} \wedge \text{rot } \mathbf{H} + 1/2 \text{ grad } (H^2).$$

Constantes physiques :

masse de l'électron : $m_e = 0,911 \cdot 10^{-30}$ kg,

constante de Planck : h avec $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34}$ J. s,

charge de l'électron : $-e = -1,60 \cdot 10^{-19}$ C,

constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J. K $^{-1}$ (soit environ $1/12\,000$ eV. K $^{-1}$),

nombre d'Avogadro : $\mathfrak{N} = 6,02 \cdot 10^{23}$.

Il est rappelé que, dans tous les problèmes liés à une description de la matière à l'échelle atomique, il est le plus souvent judicieux d'effectuer les évaluations numériques dans le « système d'unités atomiques ». On trouvera ci-après, en même temps que leur expression littérale, la valeur numérique, (exprimée avec les unités du Système International), des principales unités atomiques :

unité : — de masse : m_e (masse de l'électron), — de charge : e (charge élémentaire), — d'action : $\hbar \left(= \frac{h}{2\pi} \right)$,	}	cf. valeurs dessus
— de longueur : $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0,529 \cdot 10^{-10}$ m (« rayon de la première orbite de Bohr »),		
— d'énergie : $E_0 = \frac{m_e}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = 1$ Hartree = 2 Rydbergs = $2 \times 13,6$ eV,		
— de temps : $\tau_0 = \frac{m_e a_0^2}{\hbar} = 2,4 \cdot 10^{-17}$ s,		
— de vitesse : $v_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}$. On a : $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \alpha$		

(= « constante de structure fine ») $\simeq \frac{1}{137}$. La vitesse

de la lumière, c , vaut donc à très peu près 137 unités atomiques,

$$\text{— de champ magnétique : } B_0 = \frac{e^3 m_e^2}{(4 \pi \epsilon_0)^2 \hbar^3} = 2,35 \cdot 10^5 \text{ Tesla.}$$

(Le champ créé, au niveau du noyau, par l'électron sur la « première orbite de Bohr » vaut :

$$B_B = \alpha^2 B_0 = 12,52 \text{ Tesla}),$$

$$\text{— de moment magnétique } \tilde{\mu}_0 = 2 \mu_B = 2 \times \left(\frac{1}{2} \frac{e \hbar}{m_e} \right),$$

(où le « magnéton de Bohr » μ_B vaut $5,79 \cdot 10^{-5}$ eV/Tesla).

Les formules obtenues à partir des unités et relations valables dans le Système International peuvent se transposer au système atomique en prenant (avec les notations usuelles) :

$$4 \pi \epsilon_0 = 1 \quad (\text{au lieu de } \simeq \frac{1}{9} \cdot 10^{-9} \text{ SI})$$

$$\frac{\mu_0}{4 \pi} = \alpha^2 = \left(\frac{1}{137} \right)^2 \quad (\text{au lieu de } 10^{-7} \text{ en SI}).$$

I

I.1° Etats quantiques.

On considère une particule de masse m dans une boîte parallélépipède rectangle, de côtés parallèles aux axes Ox_1 , Ox_2 , Ox_3 d'un repère orthonormé ; les longueurs de ces côtés valent respectivement l_1 , l_2 , l_3 , et le volume de la boîte est $V = l_1 l_2 l_3$.

On rappelle l'équation de Schrödinger :

$$(1) \quad i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_3^2} \right)$$

$\mathbf{x}$ dé coordonnées cartésiennes x_1 , x_2 , x_3 représente la position de la particule, t est le temps et ψ la fonction d'onde. L'existence de la boîte est représentée par les conditions aux limites :

$$(2) \quad \begin{aligned} \psi(x_1 + l_1, x_2, x_3) &= \psi(x_1, x_2 + l_2, x_3) \dots \\ &\dots = \psi(x_1, x_2, x_3 + l_3) = \psi(x_1, x_2, x_3). \end{aligned}$$

a) Montrer que l'équation (1), compte tenu des conditions aux limites (2), admet une solution générale de la forme :

$$\psi = \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)$$

et préciser les valeurs admissibles pour les coordonnées du « vecteur d'onde » $\mathbf{k}$.

b) Quelle relation lie k et l'énergie cinétique E_C de la particule ? Montrer que cette énergie cinétique est quantifiée.

c) Montrer que dans un élément de volume d^3p de l'espace des quantités de mouvement il y a un nombre d'états quantiques égal à $V d^3p/h^3$. En déduire que dans un intervalle d'énergie dE_C , il y a un nombre d'états :

$$(3) \quad dn(E_C) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_C^{1/2} dE_C.$$

1.2° Gaz parfait de Fermi-Dirac.

On considère une collection de N_1 particules identiques telles que celle de la question précédente, dans la boîte et sans interactions entre elles. Ceci représente une première approximation pour les électrons libres d'un métal se déplaçant dans le fond continu des ions positifs du réseau cristallin.

Chaque électron est un fermion : comme tel, il obéit au principe de Pauli et à la statistique de Fermi-Dirac. De plus, il est doté d'un moment cinétique de spin : le dénombrement correct des états quantiques qui lui sont accessibles impose de prendre en compte la « dégénérescence de spin » correspondant à ce moment cinétique.

a) Quelle est la configuration pour laquelle l'énergie cinétique totale des électrons est minimale ? Dans cette configuration, montrer que l'énergie cinétique des électrons les plus rapides est :

$$(4) \quad E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3\pi^2 N_1}{V} \right)^{2/3}$$

Calculer en électron-volt l'énergie cinétique E_F , dite *énergie de Fermi*, pour le cas du plomb, de nombre de masse 207, de masse volumique $11,6 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, et ayant deux électrons libres par atome. A quelle température T_F correspond une telle énergie pour un gaz parfait monoatomique classique ? On posera $T_F = 3/2 T'_F$. Evaluer numériquement T_F .

b) On rappelle que dans la statistique de Fermi-Dirac, le nombre moyen de particules dans un état quantique i d'énergie E_i est, à l'équilibre à la température T :

$$(5) \quad n_+(E_i) = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} + 1}$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et μ est une constante.

Pour $T = 0$, donner l'allure de $n_+(E)$. Montrer qu'à $T = 0$, on a $\mu = E_F$. Donner l'allure de $n_+(E)$ pour $T \ll T_F$.

c) On considère que le nombre N_1 de particules est susceptible de varier. L'énergie libre $F_+(T, V, N_1)$ du système est donnée par :

$$(6) \quad F_+ = -k_B T \sum_i \ln (1 + e^{-\beta(E_i - \mu)}) + N_1 \mu.$$

Montrer que μ est le potentiel chimique du système.

d) Montrer qu'à basse température ($T \ll T_F$), on a :

$$N_1 = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \mu \right)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{k_B^2 T^2}{\mu^2} + \dots \right)$$

On utilisera la formule :

$$\int_0^\infty \frac{f(E) dE}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1} = \int_0^\mu f(E) dE + \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 f'(\mu) + O(T^4).$$

Quel est l'ordre de grandeur numérique du terme correctif $\frac{k_B^2 T^2}{\mu^2}$

à $T = 10 \text{ K}$ pour le cas du plomb ?

e) De (6), et des résultats précédemment obtenus, on peut chercher à tirer une expression approchée de l'énergie F_+ , valable pour $T \ll T_F$. On suivra pour cela la démarche décrite ci-après :

(i) Evaluer F_+ , au second ordre en $\frac{T}{T_F}$, en fonction de V , μ et $\frac{T}{T_F}$, (ainsi que des constantes physiques intervenant dans le problème).

(ii) Il sera plus utile, pour la suite, de disposer d'une expression de F_+ où N_1 figure, comme variable, à la place de μ .

Pour préparer ce changement de variable, calculer μ en fonction de N_1 , V , $\frac{T}{T_F}$, (et de constantes), toujours au second ordre en $\frac{T}{T_F}$.

(iii) Montrer finalement que l'expression cherchée de F_+ a la forme :

$$(7) \quad F_+(N_1, V, T) = AV \left(\frac{N_1}{V} \right)^{5/3} \left[1 - \gamma \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

et évaluer les quantités A et γ .

1.3° Gaz parfait de Bose-Einstein.

On reprend le système de la question précédente en substituant aux N_1 électrons N_2 bosons de masse m' , et de moment cinétique de spin nul. La seule énergie à prendre en compte reste l'énergie cinétique ; celle-ci est nulle dans l'état fondamental, et l'on prendra également nulle, (par un choix convenable de l'origine des énergies), l'énergie E_0 de cet état.

On rappelle que dans la statistique de Bose-Einstein, le nombre moyen de particules dans un état quantique i d'énergie E_i est, à l'équilibre à la température T :

$$(8) \quad n_-(E_i) = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} - 1}.$$

L'énergie libre $F_-(T, V, N_2)$ du système a pour expression :

$$(9) \quad F_- = k_B T \sum_i \ln (1 - e^{\beta(E_i - \mu)}) + N_2 \mu.$$

a) Montrer que μ est le potentiel chimique et qu'on a $\mu < 0$.

b) (i) Montrer que, dans la mesure où l'on peut ignorer la quantification des énergies, et représenter les états par la densité d'états continue (3), on est amené à prédire qu'un nombre N_0 de particules trouvera place dans l'ensemble des états quantiques disponibles, avec :

$$(10) \quad N_0 = V \left(\frac{m' k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \sum_{p=1}^{\infty} p^{-3/2} e^{p \beta \mu}.$$

(ii) Pour T fixée, et μ décrivant son domaine admissible de variation, montrer que N_0 est bornée supérieurement par une valeur maximale N_m . Pour quelle valeur de μ a-t-on $N_0 = N_m$?

Dans les conditions où $N_0 = N_m$, calculer l'énergie cinétique moyenne par particule pour les N_0 bosons occupant l'ensemble des états quantiques. Calculer la longueur d'onde de Broglie correspondant à cette énergie moyenne, et la comparer à la distance moyenne entre particules.

c) Si le nombre N_2 de bosons à placer dans les états quantiques est supérieur à N_m , il convient de modifier les conditions du calcul précédent, de manière à ne pas être gêné par la borne supérieure N_m imposée à N_0 .

(i) Montrer qu'une fraction f finie des N_2 bosons peut trouver place dans l'état fondamental, le potentiel chimique devenant :

$$\mu \simeq - \frac{k_B T}{f N_2}.$$

(ii) Montrer que cette « condensation de Bose » n'intéresse effectivement que le seul état fondamental : pour cela, considérer un échantillon de taille macroscopique et montrer que, même pour les tout premiers états excités (pourtant très voisins du fondamental en énergie), les conditions de remplissage sont très différentes de celles du fondamental, et peuvent être convenablement décrites par l'approximation continue du paragraphe b) ci-dessus.

(iii) Montrer que, suivant la valeur de la température, le système peut exister dans deux états différents : avec ou sans condensation de Bose dans l'état fondamental.

Calculer la température de transition, ou « température critique », T_C , en fonction de la densité de particules

$$\frac{N_2}{V} \text{ et des constantes du problème.}$$

La transition entre les deux états est-elle de première ou de seconde espèce ? (Justifier la réponse.)

Que vaut la chaleur massique à volume constant pour des températures inférieures à T_C ?

d) Pour une température T inférieure à la température de transition T_C , on se propose d'évaluer l'énergie libre F_- du système de bosons dans l'état avec condensation.

(i) Montrer que, dans l'expression (9) de F_- , la contribution du dernier terme, $N_2 \mu$, est négligeable, et que le premier peut être évalué, dans l'approximation d'une description continue des états, au moyen d'une intégrale, l'état fondamental lui-même n'apportant pas de perturbation au calcul.

(ii) Montrer finalement que F_- est de la forme :

$$(11) \quad F_- = B V (k_B T)^{5/2}$$

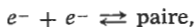
et préciser l'expression du facteur B .

I.4° Modèle à deux fluides.

La supraconductibilité est interprétée dans un modèle simple comme la possibilité pour deux électrons de former une sorte d'état lié, ou paire, d'énergie :

$$E = 2 E_F (1 - \delta) + \frac{\hbar^2 K^2}{4 m_e}$$

où E_F est donné dans la question I.2° a) ; δ est un nombre positif d'ordre 10^{-4} et $\hbar K$ la quantité de mouvement de la paire. Ces paires de fermions se comportent comme des bosons de spin zéro. En dehors de la possibilité de « réaction chimique » selon :



on considère que les électrons libres et les paires se comportent comme les gaz parfaits quantiques étudiés dans les questions précédentes.

a) Quelle est, à l'équilibre, la relation entre le potentiel chimique μ_1 des électrons et celui μ_2 des paires ?

b) Quelle est la valeur maximale de μ_2 ? En déduire qu'à basse température, le nombre maximal $N_{1 \max}$ d'électrons libres est :

$$N_{1 \max} \simeq N \left(1 - \frac{3}{2} \delta \right)$$

où N est le nombre total d'électrons.

- c) En déduire que la température T_C où le gaz de paires subit la condensation de Bose-Einstein vérifie la relation :

$$\frac{3}{4} \delta \frac{N}{V} = 2,612 \left(\frac{m_e k_B T_C}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}.$$

A la température T_C le métal devient supraconducteur ; calculer numériquement δ pour le cas du plomb où $T_C = 7,2$ K.

- d) Quelle est, en fonction de la température T , la densité volumique ρ_s des paires condensées dans l'état fondamental ? On introduira dans l'expression de ρ_s la température T_C .
- e) En utilisant les résultats des questions I.2° e) et I.3° d), calculer, pour $T < T_C$, l'énergie libre F_s du système électrons-paires, par un développement, poussé au second ordre, en δ . (On notera qu'il est nécessaire d'aller au second ordre pour ne pas effacer toute dépendance par rapport à cette variable.)

II

II.1° Equation de London.

En présence d'un champ magnétique stationnaire $\mathbf{B}$, de potentiel vecteur $\mathbf{A}$, l'équation de Schrödinger devient, pour une particule qui n'est pas soumise à d'autre action que celle du champ $\mathbf{B}$:

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\Delta \psi - \frac{2iq}{\hbar} \mathbf{A} \cdot \text{grad } \psi - \frac{iq}{\hbar} \psi \text{ div } \mathbf{A} - \frac{q^2}{\hbar^2} \mathbf{A}^2 \psi \right)$$

où q est la charge de la particule de masse m et Δ l'opérateur Laplacien. On désignera par un astérisque l'opération de conjugaison complexe.

- a) Vérifier que la densité de probabilité $\psi^* \psi$ satisfait l'équation de continuité :

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) = - \text{div } \mathbf{J} \\ \mathbf{J} = - \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \text{ grad } \psi - \psi \text{ grad } \psi^*) - \frac{q\mathbf{A}}{m} \psi^* \psi. \end{array} \right. \quad \text{avec :}$$

Quelle est l'interprétation physique de $\mathbf{J}$?

- b) On pose $\psi = \rho^{1/2} e^{i\theta}$, où ρ et θ sont deux fonctions réelles des coordonnées d'espace. Exprimer $\mathbf{J}$ en termes de $\mathbf{A}$, ρ et θ .

- c) (i) Montrer que, en l'absence de champ, la fonction d'onde décrivant une particule, confinée dans un volume V , dans l'état fondamental d'énergie nulle est une constante, qu'on peut d'ailleurs prendre réelle.
- (ii) Montrer que la fonction d'onde Ψ décrivant, dans les mêmes conditions, un ensemble de n particules « conden-

sées » dans l'état fondamental est elle-même une constante.

Exprimer cette valeur constante de Ψ en fonction du nombre $Q_s = \frac{n}{V}$ de particules par unité de volume, (V représentant le volume auquel les particules sont confinées).

- (iii) On admettra que, de la fonction d'onde à n particules Ψ , on peut, par les relations (12), continuer à tirer un champ de vecteurs $\mathbf{J}$ qui, *mutatis mutandis*, garde la même interprétation physique que celle définie au paragraphe *a*) précédent dans le cas d'un état à une seule particule décrit par la fonction d'onde ψ .

On admettra, de plus, que si l'on soumet maintenant le système à un champ magnétique $\mathbf{B}$ dérivant d'un potentiel $\mathbf{A}$:

- la densité volumique de particules garde la valeur Q_s inchangée ;
- la fonction d'onde Ψ à n particules prend la forme indiquée, (pour la fonction d'onde à une particule), au paragraphe *b*) ;
- les relations (12) restent valables pour Ψ et $\mathbf{J}$.

De l'ensemble des propriétés ainsi démontrées ou admises, déduire la relation :

$$(13) \quad \text{rot rot } \mathbf{B} = -\lambda^2 \mathbf{B}, \quad \text{avec} \quad \lambda^2 = \frac{2 Q_s \mu_0 e^2}{m_e}$$

(équation de London).

Evaluer numériquement λ^{-1} pour le plomb à 0 K. Comparer à la distance moyenne entre électrons et entre paires.

II.2° Effet Meissner.

- a*) On considère un cylindre supraconducteur infini, de rayon

$R \gg \frac{1}{\lambda}$, plongé dans un champ magnétique extérieur uniforme $\mathbf{B}_a$

parallèle aux génératrices du cylindre. Montrer que le champ magnétique à l'intérieur du supraconducteur est nul, sauf dans une petite

couche au voisinage de la surface et d'épaisseur de l'ordre de $\frac{1}{\lambda}$

(effet Meissner). Quelle est la distribution des courants dans le supraconducteur ?

N.B. — Dans la suite du problème, on admettra que cette propriété d'« écrantage » des champs extérieurs suffisamment peu intenses, qui conduit à un champ magnétique nul dans la masse du

matériau supraconducteur, est une propriété générale, valable pour un échantillon de forme quelconque, et qui n'est donc pas restreinte à la seule géométrie simple examinée précédemment.

b) On fait l'approximation $\frac{1}{\lambda} \simeq 0$, et on considère un supra-

conducteur dans un champ magnétique comme un milieu aimanté diamagnétique. Quelle est sa susceptibilité magnétique ? Quelle est l'excitation magnétique $\mathbf{H}$ dans la configuration de la question précédente ? Vérifier en particulier les conditions aux limites à la surface du supraconducteur.

II.3° Champ critique et propriétés thermodynamiques.

Cette question permettra d'esquisser une étude thermodynamique des supraconducteurs, et de caractériser certaines propriétés électromagnétiques et thermiques de la transition « matériau normal $\leftrightarrow$ matériau supraconducteur ».

Cette étude sera menée en prenant comme variable le volume V , la température T , et le champ extérieur $\mathbf{B}_a$ considéré dans les questions précédentes : on peut ainsi considérer que le système est en contact avec un thermostat dont on contrôle la température T , et enfermé dans un solénoïde traversé par un courant dont on fixe à volonté l'intensité. Dans ces conditions, l'équilibre thermodynamique pourra être caractérisé par une condition d'extremum portant sur « l'enthalpie libre » G , fonction de T et $\mathbf{B}_a$, (le volume V sera pris constant), avec :

$$(14) \quad G(T, \mathbf{B}_a) = U - TS + \iiint_V \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}_a d\tau$$

(où U est l'énergie interne, S l'entropie du système et $\mathbf{H}$ l'excitation magnétique).

a) On considère une transformation isotherme à la température $T < T_C$ dans laquelle le champ magnétique appliqué varie de $\mathbf{B}_a$ à $\mathbf{B}_a + d\mathbf{B}_a$ en restant uniforme et parallèle aux génératrices du cylindre étudié dans la question précédente. Montrer que le travail δW reçu par l'unité de volume du cylindre dans l'état supraconducteur a pour valeur $-\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}_a$. Pour établir ce résultat on pourra, en utilisant l'équivalence indiquée à la question II.2° b) avec un milieu diamagnétique, identifier δW à un travail d'aimantation.

b) Exprimer en fonction de $\mathbf{B}_a$ la variation d'enthalpie libre volumique du cylindre dans l'état supraconducteur lorsqu'on établit le champ à la température T ($T < T_C$), soit $G_S(T, \mathbf{B}_a) - G_S(T, 0)$.

c) En déduire, pour la température $T < T_C$, l'existence d'un champ critique B_{ac} , tel que si $B_a > B_{ac}$ l'état stable est l'état normal. On établira la relation entre B_{ac} et la différence $G_N(T, 0) - G_S(T, 0)$ des enthalpies libres volumiques à la température T de l'état normal et de l'état supraconducteur lorsque $B_a = 0$.

d) Reprenant l'interprétation de la question II.2° b) où on considère le supraconducteur comme un milieu diamagnétique, tracer à

température fixée $T < T_C$ la courbe donnant la variation du champ magnétique B dans le cylindre en fonction de H .

e) En utilisant les résultats des questions I.2° e) et I.4° e), exprimer la différence $G_N(T, 0) - G_S(T, 0)$ en fonction de N (nombre total d'électrons), du nombre de paires N_{paires} , de E_F et δ . En déduire que la dépendance de B_{ac} vis-à-vis de T est de la forme :

$$B_{ac} = D \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^v \right],$$

et préciser les valeurs de la constante D et de l'exposant v . Calculer B_{ac} à $T = 0$ K et donner la valeur numérique correspondante pour le plomb.

f) Montrer que la chaleur latente volumique du changement d'état supraconducteur $\rightarrow$ normal est :

$$-\frac{T}{\mu_0} B_{ac} \frac{dB_{ac}}{dT}.$$

Le changement d'état est-il de première ou de deuxième espèce ? Quelle est, à $T = T_C$, en champ nul, la discontinuité de la chaleur massique lors du passage de l'état supraconducteur à l'état normal ?

III

III.1° Supraconducteur en rotation.

On considère un cylindre supraconducteur de rayon $R \gg \frac{1}{\lambda}$, de

longueur infinie, en rotation uniforme autour de son axe en l'absence de champ magnétique extérieur. Soient $\mathbf{v}_0(\mathbf{x})$ le champ des vitesses du réseau métallique au point $\mathbf{x}$ à l'intérieur du supraconducteur, $\mathbf{v}(\mathbf{x})$ le champ des vitesses des paires supraconductrices, ces vitesses étant définies dans le référentiel du laboratoire.

a) Montrer que le champ magnétique $\mathbf{B}$ à l'intérieur du supraconducteur vérifie l'équation :

$$\text{rot } \mathbf{B} = -2 \mu_0 q_s e (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)$$

où q_s est la densité des paires supraconductrices.

b) En déduire l'équation :

$$\text{rot } \text{rot } \mathbf{B} = -\lambda^2 \left(\mathbf{B} - 2 \frac{m_e}{e} \vec{\omega} \right)$$

où $\vec{\omega}$ est le vecteur rotation du cylindre.

c) Calculer numériquement le champ magnétique à l'intérieur du cylindre en rotation pour $\omega = 10^3$ rad.s⁻¹.

III.2° *Sphère supraconductrice en champ magnétique.*

Dans cette question, on se place dans l'approximation $\frac{1}{\lambda} \simeq 0$. On

considère une sphère supraconductrice de rayon R plongée dans un champ magnétique extérieur $\mathbf{B}_0$ uniforme. On suppose B_0 assez faible pour que le champ magnétique à l'intérieur de la sphère soit nul, conformément aux résultats des questions précédentes.

a) On se place en coordonnées sphériques r, ϑ, φ (fig. 1). Le champ magnétique à l'extérieur de la sphère est supposé être donné par des composantes de la forme :

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} B_r = \left(B_0 + \frac{2\mu_0 M}{4\pi r^3} \right) \cos \vartheta \\ B_\vartheta = \left(-B_0 + \frac{\mu_0 M}{4\pi r^3} \right) \sin \vartheta \\ B_\varphi = 0. \end{array} \right.$$

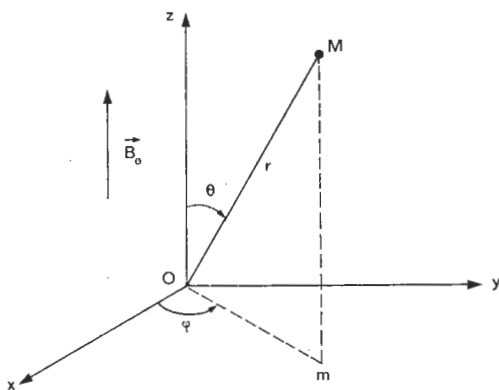


Fig. 1

- (i) Interpréter les différentes contributions à (15) et donner la signification physique du paramètre M intervenant dans (15).
- (ii) Déterminer ce paramètre M et la densité superficielle de courant sur la sphère pour que les champs à l'extérieur et à l'intérieur se raccordent comme il convient à la surface de la sphère.
- (iii) Montrer que (15) fournit effectivement la solution cherchée du problème de la sphère supraconductrice plongée dans un champ magnétique $\mathbf{B}_0$ uniforme.

b) Quel est l'endroit de la surface de la sphère où le champ magnétique est maximal? En déduire que pour $B_0 > \frac{2}{3} B_{ac}$, le champ magnétique peut pénétrer à l'intérieur de la sphère.

III.3° Etat intermédiaire.

Dans cette question, on étudie de façon plus approfondie le comportement de la sphère de la question précédente pour les champs extérieurs compris entre $\frac{2}{3} B_{ac}$ et B_{ac} . Pour ces valeurs de B_0 , la sphère

se trouve dans ce qu'on appelle l'état intermédiaire, formé d'un mélange microscopique de parties supraconductrices d'où le champ magnétique est exclu, et de parties normales. Ce mélange n'est pas sans analogie avec les domaines de Weiss dans les corps ferromagnétiques. On considère donc à nouveau le matériau comme un milieu magnétique, distinguant les champs $\mathbf{B}$ et $\mathbf{H}$. Soit ξ la fraction du matériau dans l'état normal.

a) D'après la courbe $\mathbf{B}(\mathbf{H})$ de la question II.3° d), montrer que, dans toute partie du matériau qui est dans l'état intermédiaire, on doit avoir $\|\mathbf{H}\|$ égal à une valeur constante notée H_C . En déduire que le champ $\mathbf{H}$ est uniforme dans ces régions.

b) Calculer les champs $\mathbf{B}$ et $\mathbf{H}$ à l'extérieur et à l'intérieur de la sphère dans l'état intermédiaire, en reprenant les formes des champs de la question III.2° a). Tracer la courbe de variation de $\frac{M}{B_0}$, pour B_0 variant de 0 à B_{ac} et au-delà.

III.4° Quantification du flux magnétique dans un anneau supraconducteur.

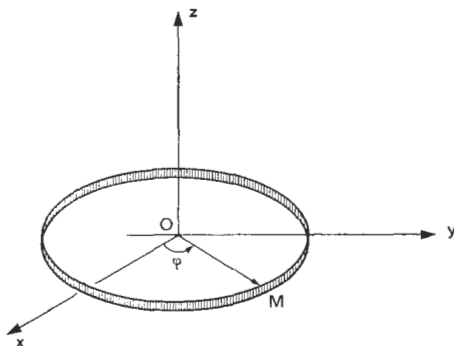


Fig. 2

On considère un fil supraconducteur refermé sur lui-même pour former une spire. Le fil est suffisamment fin pour que la fonction d'onde Ψ des paires supraconductrices (voir question II.1°) ne dépende pratiquement que de φ (cf. fig. 2), mais son diamètre d reste néan-

moins très supérieur à $\frac{1}{\lambda}$.

a) En utilisant le résultat de la question II.1° b), montrer que :

$$\oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \frac{n \pi \hbar}{e} \quad \text{avec } n \text{ entier}$$

où l'intégrale curviligne se fait sur une courbe fermée C entièrement contenue dans le fil supraconducteur.

b) En déduire que le flux du champ magnétique traversant la spire est quantifié et calculer numériquement la valeur du quantum de flux. A quel champ magnétique moyen cela correspond-il pour une spire d'un diamètre d'un dixième de millimètre ? Comparer au champ magnétique terrestre.

SOLUTION

I

I.1° Etats quantiques.

a) En reportant la solution proposée dans l'équation de Schrödinger, on obtient immédiatement :

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

avec :

$$k_x = 2\pi \frac{n_1}{l_1}, \quad k_y = 2\pi \frac{n_2}{l_2}, \quad k_z = 2\pi \frac{n_3}{l_3} \quad (n_1, n_2, n_3 \text{ entiers}).$$

$$b) E_C = \hbar \omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right)$$

c) Il y a, en conséquence de l'expression précédente de k , un état quantique par cellule de volume h^3 dans l'espace des phases. Le nombre d'états quantiques contenu dans le volume

$$V d^3p \text{ est donc } dn = \frac{V d^3p}{h^3}.$$

Le calcul demandé est classique. On a :

$$dE_C = \frac{p \, d p}{m}$$

et :

$$4\pi^2 p^2 \, d p = \frac{h^3}{V} \, dn(E_C)$$

d'où :

$$dn(E_C) = \frac{V}{4\pi^2} \left[\frac{2m}{\hbar^2} \right]^{3/2} E_C^{1/2} \, dE_C.$$

I.2° Gaz parfait de Fermi-Dirac.

a) Dans la configuration d'énergie cinétique totale minimale, les électrons occupent les cellules de l'espace des phases, à raison de deux électrons par cellule au maximum par valeurs croissantes de p jusqu'à une valeur maximale p_F de p , donc une valeur maximale E_F de E_C :

$$dn = 2 \cdot \frac{V}{4\pi^2} \left[\frac{2m_e}{\hbar^2} \right]^{3/2} E_C^{1/2} \, dE_C$$

d'où, pour la configuration d'énergie cinétique minimale :

$$N_1 = \int_0^{E_F} dn = \frac{V}{2\pi^2} \left[\frac{2m_e}{\hbar^2} \right]^{3/2} \int_0^{E_F} E_C^{1/2} dE_C$$

soit :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3\pi^2 N_1}{V} \right)^{2/3}$$

Application numérique :

Pour le plomb :

$$\frac{N_1}{V} = \frac{2 \times 6 \cdot 10^{23} \times 11,6 \cdot 10^3}{0,207} = 6,725 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

d'où E_F exprimé en eV :

$$E_F = \frac{(1,05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \times 0,911 \cdot 10^{-30}} (3\pi^2 \times 6,725 \cdot 10^{28})^{2/3} \times \frac{1}{1,60 \cdot 10^{-19}} \\ \simeq 6 \text{ eV.}$$

Pour un G.P. classique : $E_F = \frac{3}{2} k_B T_F = k_B T_F$, d'où :

$$T_F = 4,6 \cdot 10^4 \text{ K} \quad \text{et} \quad T_F = 6,9 \cdot 10^4 \text{ K.}$$

b) Pour $T = 0$: $n_+(E_i) = 1$ pour $E_i < \mu$ et $n_+(E_i) = 0$ pour $E_i > \mu$; de manière évidente : $E_F = \mu$. L'allure des courbes demandées est un résultat classique.

c) Le potentiel chimique est égal à $\left(\frac{\partial F_+}{\partial N_1} \right)_{T, V}$. Compte

tenu de ce que μ est fonction de N_1 :

$$\left(\frac{\partial F_+}{\partial N_1} \right)_{T, V} = -\frac{1}{\beta} \left[\sum_i \frac{1}{1 + e^{\beta(E_i - \mu)}} \right] \beta \frac{\partial \mu}{\partial N_1} + \mu + N_1 \frac{\partial \mu}{\partial N_1} = \mu$$

car la somme entre crochets est égale à N_1 .

d) On remplace la somme $\sum_i$ sur les états d'énergie par une intégrale, de sorte que :

$$N_1 = \int n_+ dn = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{E_C^{1/2} dE_C}{e^{\beta(E_C - \mu)} + 1}$$

d'où, en utilisant la formule d'approximation donnée par l'énoncé :

$$N_1 = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \mu \right)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{k_B^2 T^2}{\mu^2} + \dots \right)$$

Le terme correctif a pour valeur $\frac{k_{B^2} T^2}{k_{B^2} T^2} \approx \frac{\mu^2}{k_{B^2} T^2}$ car

$\mu \approx E_F$ à cette température très basse. Numériquement :

$$\frac{E_F^2}{k_{B^2} T^2} \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ (avec : } E_F = 6 \text{ eV).}$$

e) (i) L'énergie libre a pour expression :

$$F_+ = -k_B T \int_0^\infty \ln(1 + e^{-\beta(E-\mu)}) \frac{V}{2m_e} \left[\frac{\mu^2}{2m_e} \right]_{3/2}^{E_{1/2}} dE + N_1 \mu,$$

soit, en intégrant par parties :

$$F_+ = -\frac{2}{V} \frac{2m_e}{2m_e} \left[\frac{\mu^2}{2m_e} \right]_{3/2}^\infty \int_0^\infty \frac{1 + e^{\beta(E-\mu)}}{E^{3/2}} dE + N_1 \mu$$

$$= -\frac{2}{V} \frac{2m_e}{2m_e} \left[\frac{\mu^2}{2m_e} \right]_{3/2}^\infty \left\{ \int_0^\infty E^{3/2} dE + \frac{6}{3} \cdot \frac{6}{\mu^2} k_{B^2} T^2 \mu^{1/2} \right\} + N_1 \mu$$

$$= -\frac{15}{4} \frac{2m_e}{V} \left[\frac{\mu^2}{2m_e} \right]_{3/2}^\infty \frac{6}{\mu^2} \frac{2m_e}{V} \left[\frac{\mu^2}{2m_e} \right]_{3/2}^\infty \frac{6}{\mu^2} k_{B^2} T^2 \mu^{1/2} + N_1 \mu.$$

En remplaçant N_1 par sa valeur en fonction de μ :

$$F_+ = \frac{V}{2m_e} \left[\frac{\mu^2}{2m_e} \right]_{3/2}^\infty \left\{ -\frac{15}{4} + \frac{3}{2} \left[\frac{\mu^{5/2}}{\mu^{5/2}} - \frac{12}{\mu^2} \mu^{1/2} k_{B^2} T^2 \right] \right\}$$

$$F_+ = \frac{V}{2m_e} \left[\frac{\mu^2}{2m_e} \right]_{3/2}^\infty \left(\frac{5}{2} \frac{\mu^{5/2}}{\mu^{5/2}} - \frac{12}{\mu^2} \mu^{1/2} k_{B^2} T^2 \right)$$

(ii) A partir de l'expression de N_1 en fonction de μ ,

on obtient :

$$\mu \approx \left(\frac{V}{3 \mu^2 N_1} \right)^{2/3} \frac{2m_e}{2m_e} \left[1 - \frac{12}{\mu^2} \left(\frac{T_F}{T} \right)_2 \right] = E_F \left[1 - \frac{12}{\mu^2} \left(\frac{T_F}{T} \right)_2 \right]$$

(iii) En remplaçant μ par sa valeur :

$$F_+ = \frac{V}{2m_e} \left(\frac{\mu^2}{2m_e} \right)^{3/2} \left(\frac{5}{2} E_{F5/2} \left[1 - \frac{24}{5 \mu^2} \left(\frac{T_F}{T} \right)_2 \right] - \frac{12}{\mu^2} E_{F5/2} \left(\frac{T_F}{T} \right)_2 \right)$$

$$= \frac{2 \mu^2}{V} \left[\frac{\mu^2}{2m_e} \right]_{3/2}^{E_{F5/2}} \left[\frac{5}{2} - \frac{6}{\mu^2} \left(\frac{T_F}{T} \right)_2 \right] = \frac{5}{3} N_1 E_F \left[1 - \frac{12}{5 \mu^2} \left(\frac{T_F}{T} \right)_2 \right]$$

soit :

$$F_+ = A V \left(\frac{N_1}{V} \right)^{5/3} \left[1 - \gamma \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \text{ avec : } A = \frac{3}{5} (3 \pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2 m_e}$$

$$\gamma = \frac{5 \pi^2}{12}.$$

I.3° Gaz parfait de Bose-Einstein.

a) On vérifie, comme en I.2° c), que : $\left(\frac{\partial F}{\partial N_2} \right) = \mu$. Il

faut que $\mu < 0$ car $n_-(E_i) > 0$ quel que soit $E_i \geq 0$.

b) (i) Dans l'hypothèse d'une densité d'états continue :

$$N_0 = \frac{V}{4 \pi^2} \left(\frac{2 m'}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{E} dE}{e^{\beta(E-\mu)} - 1}.$$

Ce calcul exclut nécessairement l'état d'énergie $E = 0$ (pour lequel la densité d'états n'a pas de sens). Le calcul de l'intégrale est classique ; on trouve :

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{E} dE}{e^{\beta(E-\mu)} - 1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) (k_B T)^{3/2} \sum_{p=1}^\infty e^{p \beta \mu} p^{-3/2}$$

soit :

$$N_0 = V \left(\frac{m' k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \sum_{p=1}^\infty e^{p \beta \mu} p^{-3/2}.$$

(ii) La série est à termes positifs et maximale pour μ maximal, c'est-à-dire $\mu = 0$, soit :

$$N_m = V \left(\frac{m' k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \sum_{p=1}^\infty p^{-3/2}$$

ou :

$$N_m = 2,612 V \left(\frac{m' k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

L'énergie cinétique moyenne correspondante vaut :

$$\bar{E}_C = \frac{1}{N_m} \frac{V}{4 \pi^2} \left(\frac{2 m'}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{E^{3/2} dE}{e^{\beta(E-\mu)} - 1} \quad \text{avec} \quad \mu = 0,$$

d'où :

$$\bar{E}_C = \frac{\Gamma(5/2)}{\Gamma(3/2)} k_B T \frac{\sum_{p=1}^{\infty} p^{-5/2}}{\sum_{p=1}^{\infty} p^{-3/2}} = \frac{1,341}{2,612} \times \frac{3}{2} k_B T = 0,77 k_B T.$$

La longueur d'onde de de Broglie moyenne $\bar{\lambda}$ correspondant à $\bar{E}_C$ vaut : $\bar{\lambda} = \frac{h}{(2 m' \bar{E}_C)^{1/2}} \simeq \frac{h}{(1,5 m' k_B T)^{1/2}}.$

Il faut comparer : $\bar{\lambda}$ à $\left(\frac{N_m}{V} \right)^{-1/3} = \frac{(2,6)^{-1/3} \sqrt{2 \pi} h}{(m' k_B T)^{1/2}}$ du même ordre de grandeur.

- c) (i) Le nombre total de particules est, en fait, partagé entre l'état d'énergie fondamentale ($E = 0$) et les états excités, soit :

$$N_2 = N(0) + N_0$$

N_0 représente le nombre des particules dans un état excité (voir le calcul en I.3° b). $N(0)$ est le nombre de particules dans l'état d'énergie $E = 0$, soit :

$$N(0) = \frac{1}{e^{-\beta \mu} - 1}$$

cet état étant unique.

Le nombre $N(0)$ n'a une valeur non négligeable que si $\mu \simeq 0$, soit :

$$N(0) \simeq -\frac{1}{\mu \beta} \quad \text{d'où :} \quad \mu \simeq -\frac{k_B T}{N(0)} = -\frac{k_B T}{f N_2}.$$

C'est le phénomène de « condensation » de Bose.

- (ii) Les premiers niveaux excités correspondent à des

$$\text{énergies de l'ordre de } E_0 = \frac{\hbar^2}{2 m'} V^{-2/3}, \text{ ceci en}$$

application de l'expression obtenue en I.1° b). Pour un échantillon de taille macroscopique, βE_0 reste très petit, de sorte que le nombre moyen de particules dans un état quantique est de l'ordre de

$$\frac{1}{\beta E_0 - \mu} \text{ de valeur maximale } \frac{1}{\beta E_0} \text{ obtenue}$$

lorsque $\mu \rightarrow 0$. Le nombre $\frac{1}{\beta E_0}$ est grand mais, en fait, correspond à un nombre relativement faible de particules pour un échantillon macroscopique. $\left(\frac{1}{\beta E_0} \simeq 10^{12}\right.$ pour Pb à 7 K en prenant $m' \simeq m_e$). Il n'y a donc pas possibilité de condensation sur les tout premiers niveaux excités ou *a fortiori* sur les autres niveaux puisque $n_-(E_i)$ décroît lorsque E_i croît. En outre, on vérifie facilement que N_m est de l'ordre de :

$$\left(\frac{1}{\beta E_0}\right)^{3/2} \gg \frac{1}{\beta E_0}.$$

La contribution des premiers niveaux excités à la population totale des niveaux excités est donc négligeable. Le fait d'appliquer l'approximation continue même aux premiers états excités (ce qui n'est pas licite en toute rigueur) est donc pratiquement sans influence sur le résultat du calcul.

(iii) On suppose N_2 donné. Deux cas sont possibles :

- Il y a condensation, soit $N_2 \gg N_m$.

Dans ce cas $N(0)$ prend une valeur élevée, ce qui suppose $\mu \simeq 0$, de sorte que $N_0 \simeq N_m$ et

$$N_2 = N(0) + N_m$$

$$\text{avec : } N_m = 2,612 V \left(\frac{m' k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Introduisons la température T_C telle que :

$$N_2 = 2,612 V \left(\frac{m' k_B T_C}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (T < T_C).$$

On obtient :

$$N(0) \simeq N_2 - N_m \dots$$

$$\dots = 2,612 V \left(\frac{m' k_B}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} (T_C^{3/2} - T^{3/2}).$$

La température critique a pour expression :

$$T_C = \left(\frac{N_2}{V} \right)^{2/3} \cdot (2,612)^{-2/3} \frac{2 \pi \hbar^2}{m' k_B}.$$

L'expression de $N(0)$ est d'autant meilleure que T diffère de T_c . Pour $T = T_c$, $N(0)$ n'est pas strictement nul.

- En l'absence de condensation : $N_2 < N_m$, μ s'écarte de la valeur 0 et $N(0)$ est négligeable. Dans ces conditions :

$$N_2 = N_0 = \left\{ V \left(\frac{m' k_B}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \sum_{p=1}^{\infty} e^{p \beta \mu} p^{-3/2} \right\} T^{3/2}.$$

On calcule U dans les mêmes conditions qu'en I.3° b) ($\mu \simeq 0$), soit :

$$U = \frac{V}{4 \pi^2} \left(\frac{2 m'}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{E^{3/2} dE}{e^{\beta E} - 1}$$

ou :

$$U = \frac{V}{4 \pi^2} \left(\frac{2 m'}{\hbar^2} \right)^{3/2} \Gamma(5/2) (k_B T)^{5/2} \sum_{p=1}^{\infty} p^{-5/2}$$

soit :

$$U = \frac{3}{2} k_B T V \left(\frac{m' k_B T}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \sum_{p=1}^{\infty} p^{-5/2}.$$

On en déduit :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{15}{4} k_B^{5/2} V T^{3/2} \left(\frac{m'}{2 \pi \hbar^2} \right)^{3/2} \sum p^{-5/2} \\ = A T^{3/2}.$$

- d) (i) La contribution à F_- du terme $N_2 \mu$ vaut :

$$-\frac{k_B T}{f} \left(\mu \simeq -\frac{k_B T}{f N_2} \right),$$

donc négligeable car de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique d'une seule particule.

- (ii) Les particules condensées donnent un terme de l'ordre de $k_B T$, donc également négligeable. Il reste :

$$F_- = k_B T \frac{V}{2 \pi^2} \left(\frac{2 m'}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-\beta E}) \sqrt{E} dE$$

soit, en intégrant par parties :

$$F_- = k_B T \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m'}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{-\beta \times 2/3 E^{3/2}}{e^{\beta E} - 1} dE$$

soit :

$$F_- = -\frac{2}{3} U = B V (k_B T)^{5/2}$$

en accord avec : $F = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{U}{T} \right)$ et où on

a posé :

$$B = - \left(\frac{m'}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_{p=1}^{\infty} p^{-5/2} \dots$$

$$\dots = -1,341 \left(\frac{m'}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

1.4° Modèle à deux fluides.

a) La condition d'équilibre s'écrit : $2\mu_1 = \mu_2$.

b) Pour une paire (boson), il faut nécessairement que :

$$E - \mu_2 > 0 \text{ quel que soit } E$$

ce qui implique : $\mu_2 < E_{\min} = 2E_F(1 - \delta)$, soit :

$$\mu_{2 \max} = 2E_F(1 - \delta)$$

et :

$$\mu_{1 \max} = E_F(1 - \delta).$$

A basse température, pour une population de fermions :

$$N_1 \simeq \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{T^2}{T_F^2} \right)$$

on peut ici négliger le terme en $\left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \simeq 10^{-8}$ (cf. I.2° d).

Cette approximation suppose en fait que $\left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \ll \delta$, ce que

nous vérifierons à la question suivante. Ainsi :

$$N_{1 \max} \simeq \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_{1 \max}^{3/2} = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2} (1 - \delta)^{3/2}$$

soit :

$$N_{1\max} \simeq \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2} (1 - 3/2 \delta) \quad (\delta \ll 1).$$

En outre, le nombre total d'électrons vaut :

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2}$$

d'où la relation demandée :

$$N_{1\max} \simeq N (1 - 3/2 \delta).$$

c) Quand les paires subissent la condensation de Bose-Einstein, μ_2 est pratiquement égal à sa valeur maximale, de sorte que :

$$N_{\text{paires}} \simeq \frac{1}{2} (N - N_{1\max}) \simeq \frac{3\delta}{4} N$$

d'où l'expression de la température de transition T_C à l'état supraconducteur (cf. I.3° c) (iii) :

$$\frac{3\delta}{4} N = 2,612 V \left(\frac{2m_e k_B T_C}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (m' = 2m_e)$$

d'où l'on tire la formule demandée :

$$\frac{3}{4} \delta \frac{N}{V} = 2,612 \left[\frac{m_e k_B T_C}{\pi \hbar^2} \right]^{3/2}$$

Application numérique :

Pour le plomb : $T_C = 7,2 \text{ K}$ d'où : $\delta \simeq 6,7 \cdot 10^{-6}$ (en remarquant que $\frac{V}{N} = \frac{0,207}{12 \times 11,6 \cdot 10^{26}} \text{ cm}^3$).

d) En utilisant le résultat II.3° c) (iii), on obtient pour la densité volumique ρ_s des paires dans l'état condensé :

$$\begin{aligned} \rho_s &= (N_{\text{paires}} - N_m)/V = \frac{3}{4} \delta \frac{N}{V} - \frac{N_m}{V} \dots \\ &\dots = 2,612 \left(\frac{m_e k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (T_C^{3/2} - T^{3/2}). \end{aligned}$$

e) Calculons d'abord l'énergie libre des paires. Cette énergie libre comptabilise l'énergie libre de repos des paires.

On ne peut ici négliger le terme en $\frac{T^2}{T_F^2}$ dans l'expression de $N_{1\max}$, soit :

$$\begin{aligned}
 F_{1-} &= \frac{1}{2} (N - N_{1\max}) 2 E_F (1 - \delta) \\
 &\simeq NE_F [1 - (1 - \delta)^{3/2}] \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{T^2}{T_F^2} \right] (1 - \delta) \\
 &\simeq NE_F \left(\frac{3}{2} \delta - \frac{15}{8} \delta^2 - \frac{\pi^2}{8} \frac{T^2}{T_F^2} \right)
 \end{aligned}$$

Il faut ajouter l'énergie libre des paires dans les états excités :

$$F_{2-} = -1,341 \left(\frac{m_e}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} V (k_B T)^{5/2} \text{ (cf. I.3° d) (ii).}$$

Au total :

$$F_- = F_{1-} + F_{2-} \simeq NE_F \left(\frac{3}{2} \delta - \frac{15}{8} \delta^2 + \dots \right) - BV (k_B T)^{5/2}.$$

On calcule ensuite l'énergie libre F_+ des électrons libres (cf. I.2° e) (i) :

$$F_+ = \frac{V}{2\pi^2} \left[\frac{2m_e}{\hbar^2} \right]^{3/2} \left[\frac{2}{5} E_F^{5/2} (1 - \delta)^{5/2} - \frac{\pi^2}{12} E_F^{1/2} (1 - \delta)^{1/2} k_B^2 T^2 \right]$$

soit :

$$F_+ = \frac{3}{5} NE_F (1 - \delta)^{5/2} - \frac{1}{12} k_B^2 T^2 \frac{m_e}{\hbar^2} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} V$$

où on a négligé les termes en δ dans le second terme de la somme :

$$\begin{aligned}
 F_+ &\simeq \frac{3}{5} NE_F - \frac{3}{2} N\delta E_F + \frac{9}{8} N\delta^2 E_F \dots \\
 &\quad \dots + \dots - \frac{1}{12} k_B^2 T^2 \frac{m_e}{\hbar^2} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} V.
 \end{aligned}$$

$$\text{Au total : } F = F_- + F_+ = \frac{3}{5} NE_F - \frac{3}{4} NE_F \delta^2 + \varphi(T)$$

avec :

$$\begin{aligned}
 \varphi(T) &= -1,341 \left(\frac{m_e}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} V (k_B T)^{5/2} \dots \\
 &\quad \dots - \frac{1}{6} \frac{m_e}{\hbar^2} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} V k_B^2 T^2.
 \end{aligned}$$

II

II.1° *Equation de London.*

a) Le calcul demandé est classique. Il suffit de calculer $\text{div } \mathbf{j}$, compte tenu de l'équation de Schrödinger. $\mathbf{j}$ est la densité de courant de probabilité.

b) On remplace $\psi = q^{1/2} e^{i\theta}$ dans l'expression de $\mathbf{j}$, d'où :

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{m} q \left[\text{grad } \theta - \frac{q}{\hbar} \mathbf{A} \right].$$

c) (i) En l'absence de champ : $\mathbf{A} = \mathbf{0}$. Dans l'état fondamental d'énergie nulle, $\mathbf{j} = \mathbf{0}$, ce qui exige $\theta = \text{cte}$. Le facteur de phase constant $e^{i\theta}$ n'intervient pas physiquement et peut donc être pris réel ($\theta = 0$), soit : $\psi = \sqrt{q} = \text{cte}$.

(ii) Les particules étant indépendantes, la fonction d'onde Ψ décrivant l'ensemble est le produit des n fonctions d'ondes (identiques) correspondant à chacune des particules. Ψ est donc constante. La densité de probabilité qui intervient est proportionnelle à la densité volumique de particules

$q_s = \frac{n}{V}$ d'où $\Psi = \sqrt{q_s}$ à une constante multiplicative près.

(iii) Le courant $\mathbf{j}$ est un courant de paires. C'est ce courant de paires dans l'état fondamental qui traduit la supraconductibilité.

L'équation de Maxwell-Ampère s'écrit :

$$\text{rot } \mathbf{B} = -2e\mu_0 \mathbf{j}$$

$-2e\mathbf{j}$ étant la densité de courant électrique des paires (chaque paire a la charge $-2e$).

D'autre part :

$$\text{rot } \mathbf{j} = \frac{\hbar}{2m_e} q_s \frac{2e}{\hbar} \text{rot } \mathbf{A} \quad (m = 2m_e, q = -2e)$$

d'où :

$$\text{rot rot } \mathbf{B} = 2e\mu_0 \text{rot } \mathbf{j} = -\frac{2\mu_0 e^2 q_s}{m_e} \mathbf{B} \quad (\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A})$$

soit :

$$\text{rot rot } \mathbf{B} = -\lambda^2 \mathbf{B} \quad \text{avec : } \lambda^2 = \frac{2 \mu_0 q_s e^2}{m_e}.$$

(équation de London).

Application numérique :

$$\text{A } 0 \text{ K : } \quad q_s = 2,612 \left(\frac{m_e k_B}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} T_c^{3/2}.$$

Pour Pb : $T_c = 7,2 \text{ K}$,

$$\lambda^{-2} = \frac{m_e}{2 \mu_0 e^2} \frac{1}{2,612} \left(\frac{\pi \hbar^2}{m_e k_B T_c} \right)^{3/2}$$

d'où :

$$\lambda^{-1} \simeq 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}.$$

II.2° Effet Meissner.

a) Pour appliquer l'équation de London au voisinage de la surface du cylindre supraconducteur, on peut négliger la courbure de ce cylindre tant que son rayon est très supérieur à λ^{-1} .

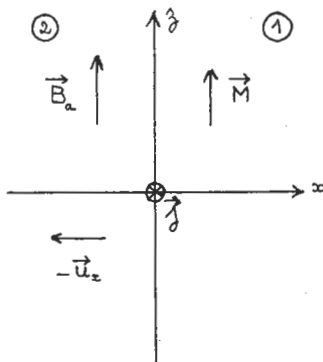


Fig. 1

On utilise alors simplement des coordonnées cartésiennes, yOz étant la surface du supraconducteur. Prenant $Oz // \mathbf{B}_a$, la continuité de la composante normale de $\mathbf{B}$, conduit à prendre à l'intérieur du supraconducteur $\mathbf{B}$ de la forme : $\mathbf{B} = B_z(x) \mathbf{u}_z$. L'équation de London s'écrit alors :

$$\frac{\partial^2 B_z}{\partial x^2} = -\lambda^2 B_z \Rightarrow \mathbf{B} = \mathbf{B}_a e^{-\lambda x} \mathbf{u}_z$$

où B_a est la valeur de B sur la surface de séparation des milieux ($x = 0$). L'équation de Maxwell-Ampère $\text{rot } \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}$ implique que $\mathbf{j}$ est parallèle à Oy et de la forme :

$$\mathbf{j} = \lambda \frac{B_a}{\mu_0} e^{-\lambda x} \mathbf{u}_y,$$

ce qui correspond à une densité « superficielle » de courant :

$$\mathbf{i}_s = \int_0^\infty \mathbf{j} dx = \frac{B_a}{\mu_0} \mathbf{u}_y.$$

Dans l'hypothèse d'une nappe de courant strictement superficielle, la condition de passage pour $\mathbf{B}$ s'écrit :

$$\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_1 = \mu_0 \mathbf{i}_s \wedge (-\mathbf{u}_x) \quad \text{avec} \quad \mathbf{B}_1 = \mathbf{0}.$$

On retrouve évidemment : $\mathbf{B}_2 = B_a \mathbf{u}_z$.

La condition de passage sur $\mathbf{H}$, dans la description magnétique ($i_s = 0$) s'écrit :

$$\mathbf{H}_2 \cdot \mathbf{T} - \mathbf{H}_1 \cdot \mathbf{T} = 0, \quad \text{soit} \quad \mathbf{H}_1 \cdot \mathbf{T} = \mathbf{H}_2 \cdot \mathbf{T} = \frac{B_a}{\mu_0} \mathbf{u}_z = i_s \mathbf{u}_z.$$

La symétrie implique que l'aimantation $\mathbf{M}$ soit perpendiculaire à $\mathbf{u}_x$, soit : $\mathbf{H}_{1N} = \mathbf{0}$ ($= \mathbf{H}_{2N}$). Au total, $\mathbf{H}$ est continu et :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_1 = \frac{B_a}{\mu_0} \mathbf{u}_z = i_s \mathbf{u}_z = -\mathbf{M} \mathbf{u}_z \quad (\mathbf{M} = \mathbf{M} \mathbf{u}_z = -\mathbf{H}_1)$$

d'où : $\mathbf{M} = -i_s$ conformément à un résultat classique (*) ($i_s = \mathbf{M} \wedge \mathbf{x}$ avec $\mathbf{n} = -\mathbf{u}$).

II.3° *Champ critique et propriétés thermodynamiques.*

a) Le travail d'aimantation a pour expression :

$$\delta W = \mathbf{B}_a \cdot d\mathbf{M} \quad \text{avec} \quad \mathbf{M} = -\frac{B_a}{\mu_0}$$

$$\text{d'où :} \quad \delta W = -\frac{\mathbf{B}_a \cdot d\mathbf{B}_a}{\mu_0} = -\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}_a.$$

b) Dans le cas considéré $\mathbf{H}$ et $\mathbf{B}_a$ sont parallèles. L'enthalpie libre volumique $G(T, B_a)$ a pour expression :

$$G(T, B_a) = U - TS + \mathbf{H} \mathbf{B}_a$$

(*) Notons également que la nappe solénoïdale de courant crée un champ magnétique extérieur nul, de sorte que $\mathbf{B}_2$ se confond avec le champ magnétique appliqué.

d'où :

$$dG = dU - TdS - SdT + B_a dH + HdB_a$$

avec :

$$dU = TdS - HdB_a$$

d'où :

$$dG = -SdT + B_a dH.$$

La variation de G , lorsqu'on établit le champ magnétique de façon isotherme à la température T vaut :

$$G_S(T, B_a) - G_S(T, 0) = \int_0^{B_a} B_a dH = \int_0^{B_a} \frac{1}{\mu_0} B_a dB_a = \frac{B_a^2}{2\mu_0}$$

par unité de volume.

c) A l'équilibre entre les deux phases :

$$G_N(T, B_{ac}) = G_S(T, B_{ac})$$

ce qui définit la valeur du champ critique B_{ac} .

On suppose évidemment le métal non magnétique, de sorte que :

$$G_N(T, B_{ac}) = G_N(T, 0),$$

d'où :

$$G_S(T, B_{ac}) = G_N(T, B_{ac}) = G_N(T, 0).$$

On en déduit :

$$G_N(T, 0) - G_S(T, 0) = \frac{B_{ac}^2}{2\mu_0}.$$

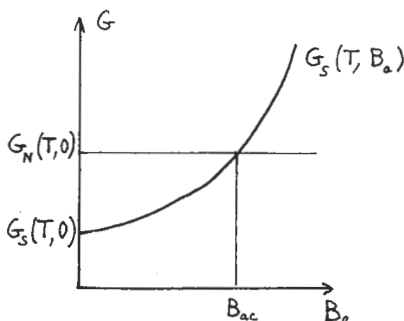


Fig. 2

La fig. 2 résume la situation. Si $B_a > B_{ac}$, $G_S(T, B_a) > G_N(T, 0)$ et l'état stable est l'état normal.

d) La courbe demandée est représentée sur la fig. 3.

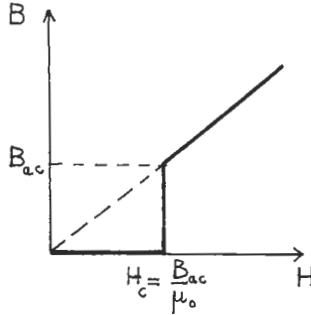


Fig. 3

e) Dans l'état normal, le nombre de paires est :

$$N_{\text{paires}} = 2,612 V \left(\frac{m_e k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

L'énergie libre des paires est :

$$F_{\text{paires}} = -V \left(\frac{m_e}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \times 1,341 + 2 N_{\text{paires}} E_F (1 - \delta).$$

Celle des électrons vaut (voir I.2° e) (iii) :

$$\begin{aligned} F_{el} = & \frac{\hbar^2}{2 m_e} \left(1 - \frac{2 N_{\text{paires}}}{N} \right)^{5/3} \left(\frac{3 \pi^2 N}{V} \right)^{5/3} \frac{V}{5 \pi^2} \dots \\ & \dots - \frac{1}{6} k_B^2 T^2 \left(\frac{3 \pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \frac{m_e}{\hbar^2} V \end{aligned}$$

où on a utilisé le fait que le nombre d'électrons libres est :

$$N' = N - 2 N_{\text{paires}}.$$

Dans le terme complémentaire en T^2 , il suffit de remplacer N' par N car $N' \simeq N$, le nombre de paires étant très inférieur au nombre total d'électrons N . Vérifions-le dans le cas du plomb :

$$N_{\text{paires}}/V = 2,612 \cdot \left(\frac{9 \cdot 10^{-31} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 7,2}{\pi (1,05)^2 10^{-68}} \right)^{3/2} = 3,4 \cdot 10^{23}$$

$$N/V = \frac{2 \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 11,6 \cdot 10^3}{0,207} = 6,7 \cdot 10^{28} \text{ soit } \frac{N_{\text{paires}}}{N} \simeq 5 \cdot 10^{-6}.$$

L'énergie libre volumique F_N pour l'état normal vaut ainsi :

$$F_N = \frac{2 N_{\text{paires}}}{V} E_F (1 - \delta) - \left(\frac{m_e}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \cdot 1,341 \\ + \frac{\hbar^2}{2 m_e} \left(1 - \frac{2 N_{\text{paires}}}{N} \right)^{5/3} \left(\frac{3 \pi^2}{V} \right)^{5/3} \frac{1}{5 \pi^2} - \frac{1}{6} k_B^2 T^2 \left(\frac{3 \pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \frac{m_e}{\hbar^2}.$$

Pour l'état supraconducteur, l'énergie libre par unité de volume F_S vaut ($1.4^\circ e$) :

$$F_S = \frac{3}{5} \frac{N}{V} E_F - \frac{3}{4} \frac{N}{V} E_F \delta^2 - 1,341 \left(\frac{m_e}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \dots \\ \dots - \frac{1}{6} \frac{m_e}{\hbar^2} \left(\frac{3 \pi^2 N}{V} \right)^{1/3} k_B^2 T^2.$$

Compte tenu de ce que $\frac{N_{\text{paires}}}{N} \ll 1$, on obtient :

$$F_N - F_S \simeq \frac{2 N_{\text{paires}}}{V} E_F (1 - \delta) + \frac{\hbar^2}{2 m} \left(\frac{3 \pi^2}{V} \right)^{5/3} \frac{1}{5 \pi^2} \dots \\ \dots \left[1 - \frac{10}{3} \frac{N_{\text{paires}}}{N} + \frac{20}{9} \left(\frac{N_{\text{paires}}}{N} \right)^2 \right] - \frac{3}{5} \frac{N}{V} E_F + \frac{3}{4} \frac{N}{V} E_F \delta^2 \\ = \frac{2 N_{\text{paires}}}{V} E_F (1 - \delta) + \frac{3}{5} \frac{N}{V} E_F \dots \\ \dots \left[1 - \frac{10}{3} \frac{N_{\text{paires}}}{N} + \frac{20}{9} \left(\frac{N_{\text{paires}}}{N} \right)^2 \right] - \frac{3}{5} \frac{N}{V} E_F + \frac{3}{4} \frac{N}{V} E_F \delta^2 \\ = \left[- \frac{2 N_{\text{paires}}}{N} \delta + \frac{4}{3} \left(\frac{N_{\text{paires}}}{N} \right)^2 + \frac{3}{4} \delta^2 \right] \frac{N}{V} E_F,$$

soit :

$$F_N - F_S = \frac{4}{3} \frac{E_F}{NV} \left(N_{\text{paires}} - \frac{3}{4} \delta N \right)^2 = G_N - G_S$$

car on peut considérer le volume constant.

On en déduit la relation :

$$\frac{4}{3} \frac{E_F}{NV} \left[2,612 V \left(\frac{m_e k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} - \frac{3}{4} \delta N \right]^2 = \frac{B_{ac}^2}{2 \mu_0},$$

soit encore :

$$B_{ac} = \left(\frac{8}{3} \frac{E_F}{NV} \mu_0 \right)^{1/2} \left[\frac{3}{4} \delta N - 2,612 V \left(\frac{m_e k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right].$$

On introduit la température critique T_c , telle que :

$$\frac{3}{4} \delta N = 2,612 V \left(\frac{m_e k_B T_c}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

il vient :

$$B_{ac} = \frac{3}{4} \delta N \left(\frac{8}{3} \frac{E_F}{NV} \mu_0 \right)^{1/2} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \text{ avec } T < T_c,$$

d'où :

$$v = \frac{3}{2} \text{ et } D = B_{ac}(0) = \frac{3}{4} \delta \left(\frac{8}{3} \frac{NE_F}{V} \mu_0 \right)^{1/2}$$

Pour le plomb :

$$B_{ac}(0) = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ T.}$$

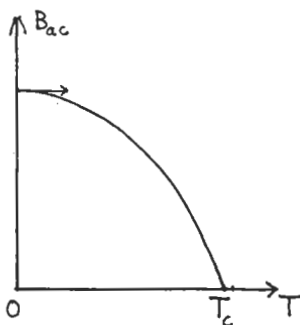


Fig. 4

f) De la relation : $S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, H}$ on tire :

$$S_N(T, 0) - S_S(T, 0) = - \frac{1}{\mu_0} B_{ac} \frac{dB_{ac}}{dT} > 0 \text{ par unité de volume}$$

car B_{ac} est fonction monotone décroissante de T . D'où la chaleur latente volumique :

$$L(S \rightarrow N) = - \frac{T}{\mu_0} B_{ac} \frac{dB_{ac}}{dT} > 0.$$

Si $B_{ac} = 0$ ($T = T_c$), $L = 0$, ce qui caractérise un changement de phase de 2  espèce.

La chaleur massique a pour valeur :

$$C = uT \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \text{ où } u \text{ est le volumique massique.}$$

On en déduit :

$$C_N - C_S = - \frac{uT}{\mu_0} \left[\left(\frac{dB_{ac}}{dT} \right)^2 + B_{ac} \frac{d^2 B_{ac}}{dT^2} \right].$$

Si $B_{ac} = 0 : T \rightarrow T_C$ et :

$$C_N - C_S = -u \cdot \frac{T}{\mu_0} \left(\frac{dB_{ac}}{dT} \right)^2$$

soit :

$$\begin{aligned} C_N - C_S &= - \frac{8}{3} u \frac{E_F}{NV} \left[\frac{3}{2} \cdot 2,612 \cdot V \left(\frac{m_e k_B}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right]^2 T_C^2 \\ &= -6 u \frac{E_F}{N} V \times (2,612)^2 \left(\frac{m_e k_B}{\pi \hbar^2} \right)^3 T_C^2. \end{aligned}$$

III

III.1° Supraconducteur en rotation.

a) Désignant par q_e le nombre d'électrons par unité de volume non appariés et par q_i le nombre d'ions (de charge ve) par unité de volume, la neutralité électrique du cristal exige que : $2q_s + q_e = vq_i$.

La densité de courant totale a pour valeur :

$$\mathbf{j} = (vq_i \mathbf{v}_0 - q_e \mathbf{v}_0 - 2q_s \mathbf{v}) e$$

soit :

$$\mathbf{j} = -2eq_s(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)$$

d'où la relation : $\text{rot } \mathbf{B} = -2\mu_0 eq_s(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)$.

b) Le terme $-2eq_s \mathbf{v}$ est celui qui intervient dans l'équation de London. Il faut ajouter le terme :

$$2\mu_0 eq_s \mathbf{v}_0 = 2\mu_0 eq_s \vec{\omega} \wedge \mathbf{r}.$$

Notant que : $\text{rot } \vec{\omega} \wedge \mathbf{r} = 2\vec{\omega}$, il vient :

$$\text{rot rot } \mathbf{B} = -\lambda^2 \left(\mathbf{B} - \frac{2m_e}{e} \vec{\omega} \right) \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{2\mu_0 q_s e^2}{m_e}.$$

c) Posant $\mathbf{B}' = \mathbf{B} - \frac{2 m_e}{e} \vec{\omega}$, $\mathbf{B}'$ satisfait à l'équation de

London :

$$\text{rot rot } \mathbf{B}' = -\lambda^2 \mathbf{B}'$$

et s'annule rapidement à l'intérieur de la matière supraconductrice. On a donc : $\mathbf{B}' \simeq \mathbf{0}$, soit :

$$\mathbf{B} \simeq \frac{2 m_e}{e} \vec{\omega}.$$

Application numérique :

$$\text{Pour } \omega = 10^3 \text{ rad.s}^{-1} \quad B \simeq 1,12 \cdot 10^{-8} \text{ T.}$$

III.2° *Sphère supraconductrice en champ magnétique.*

a) (i) Le champ $\mathbf{B}$ résulte de la somme du champ magnétique extérieur $\mathbf{B}_a$ et du champ $\mathbf{B}_m$ créé par un dipôle magnétique situé au centre de la sphère et colinéaire et de même sens que $\mathbf{B}_a$ et de moment magnétique $\mathbf{M}$.

(ii) La continuité de la composante normale de $\mathbf{B}$ sur la sphère de rayon R implique, puisque $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ à l'intérieur de la sphère, que :

$$B_a + \frac{2 \mu_0 M}{4 \pi R^3} = 0 \quad \text{soit} \quad M = -\frac{2 \pi R^3 B_a}{\mu_0}$$

ce qui montre que $\mathbf{B}_a$ et $\mathbf{M}$ sont de sens contraires.

Si i_s est la densité superficielle de courant, la condition de passage sur la composante tangentielle de $\mathbf{B}$ s'écrit :

$$\mathbf{B}_{2T} - \mathbf{B}_{1T} = \left(-B_a + \frac{\mu_0 M}{4 \pi R^3} \right) \sin \vartheta \mathbf{u}_\vartheta = \mu_0 i_s \wedge \mathbf{u}_r = \mu_0 i_s \mathbf{u}_\vartheta$$

avec :

$$i_s = \frac{1}{\mu_0} \left(-B_a + \frac{\mu_0 M}{4 \pi R^3} \right) \sin \vartheta \mathbf{u}_\vartheta,$$

soit, compte tenu de l'expression de M :

$$i_s = -\frac{3}{2} \frac{B_a}{\mu_0} \sin \vartheta \mathbf{u}_\vartheta.$$

Remarque :

Si on considère une sphère de rayon R uniformément aimantée d'intensité d'aimantation $\mathbf{m}$ et de

moment magnétique total : $\mathbf{M} = \frac{4\pi}{3} R^3 \mathbf{m}$, soit

$$\mathbf{m} = -\frac{3}{2\mu_0} \mathbf{B}_a, \text{ on vérifie bien la relation générale}$$

$$\text{rale : } \mathbf{i}_S = \mathbf{m} \wedge \mathbf{u}_r = -\frac{3}{2} \mathbf{B}_a \sin \vartheta \mathbf{u}_\varphi.$$

(iii) On peut se ramener à l'équivalence d'un milieu diamagnétique parfait d'intensité d'aimantation $\mathbf{m}$ uniforme. Une telle sphère crée (résultat classique) à l'extérieur, le champ :

$$\mathbf{B}_{me} \begin{cases} 2/3 \mu_0 m \left(\frac{R}{r} \right)^3 \cos \vartheta = \frac{2 \mu_0 M}{4 \pi r^3} \cos \vartheta \\ 1/3 \mu_0 m \left(\frac{R}{r} \right)^3 \sin \vartheta = \frac{\mu_0 M}{4 \pi r^3} \sin \vartheta \end{cases}$$

et à l'intérieur le champ :

$$\mathbf{B}_{mi} \begin{cases} \frac{2}{3} \mu_0 m \cos \vartheta = -\mathbf{B}_a \cos \vartheta \\ -\frac{2}{3} \mu_0 m \sin \vartheta = +\mathbf{B}_a \sin \vartheta \end{cases} \quad \text{soit } \mathbf{B}_{mi} = -\mathbf{B}_a$$

le champ magnétique total à l'intérieur $\mathbf{B}_{mi}$ et $\mathbf{B}_a$ est donc bien nul.

b) Sur la sphère, le champ magnétique a une intensité

$$\text{maximale pour } \vartheta = \frac{\pi}{2}, \text{ soit } \mathbf{B}_{max} = \frac{3}{2} \mathbf{B}_a.$$

Si $\mathbf{B}_{ac} < \mathbf{B}_{max}$, il existe des points de la sphère pour lesquels $\mathbf{B} > \mathbf{B}_{ac}$; en ces points, l'état stable est l'état normal et le champ $\mathbf{B}$ peut effectivement pénétrer à l'intérieur de la sphère. L'inégalité $\mathbf{B}_{ac} < \mathbf{B}_{max}$ conduit à :

$$\mathbf{B}_a > \frac{2}{3} \mathbf{B}_{ac}.$$

III.3° Etat intermédiaire.

a) Il faut que, d'un domaine à l'autre, $\mathbf{B}$ varie rapidement de 0 à $\mathbf{B} > \mathbf{B}_{ac}$ de sorte que, dans ces conditions, $\|\mathbf{H}\|$ varie

peu autour de la valeur critique $H_c = \frac{B_{ac}}{\mu_0}$ (voir graphe question

II.3° d). De l'identité $(\mathbf{H} \cdot \text{grad}) \mathbf{H} = -\mathbf{H} \wedge \text{rot } \mathbf{H} + \frac{1}{2} \text{grad } (H^2)$,
on déduit, puisque $\text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{0}$ et $\|\mathbf{H}\| = H_c = \text{cte}$:

$$(\mathbf{H} \cdot \text{grad}) \mathbf{H} = \mathbf{0}$$

qui implique que $\mathbf{H}$ est uniforme.

b) Le champ $\mathbf{H}$ intérieur est uniforme et le champ $\mathbf{B}$ extérieur reste de la forme donnée par l'énoncé mais la valeur de $\mathbf{M}$ est modifiée lorsqu'on est dans l'état intermédiaire. Au voisinage de la sphère, à l'extérieur, $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu_0$. La condition de continuité de H_T implique que :

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{\mu_0} \left(-\mathbf{B}_a + \frac{\mu_0 \mathbf{M}}{4 \pi R^3} \right)$$

$\mathbf{M}$ étant nécessairement uniforme et colinéaire à $\mathbf{B}_a$. En module :

$$\|\mathbf{M}\| = \frac{4 \pi R^3}{\mu_0} (B_{ac} - B_a)$$

et :

$$\frac{\|\mathbf{M}\|}{B_a} = \frac{4 \pi R^3}{\mu_0} \left(\frac{B_{ac}}{B_a} - 1 \right)$$

avec :

$$\frac{2}{3} B_{ac} < B_a < B_{ac}$$

Si $B_a < \frac{2}{3} B_{ac}$, on a vu que $\frac{\|\mathbf{M}\|}{B_a} = \frac{2 \pi R^3}{\mu_0}$, d'où
le graphe (fig. 5).

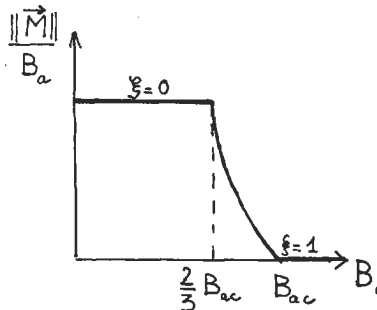


Fig. 5

A l'intérieur, $\mathbf{B}_{int} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{m})$ où $\frac{4}{3} \pi R^3 \mathbf{m} = \mathbf{M}$. On en déduit :

$$\mathbf{B}_{int} = \mathbf{B}_a + \frac{2 \mu_0 \mathbf{M}}{4 \pi R^3} \quad \text{avec} \quad \mathbf{M} = \frac{4 \pi R^3}{\mu_0} (\mathbf{B}_a - \mathbf{B}_{ac})$$

d'où :

$$\mathbf{B}_{int} = 3 \mathbf{B}_a - 2 \mathbf{B}_{ac}$$

dans l'état intermédiaire.

On retrouve le fait que $\mathbf{B}_{int} = \mathbf{0}$ pour $\mathbf{B}_a = \frac{2}{3} \mathbf{B}_{ac}$ et $\mathbf{B}_{int} = \mathbf{B}_a$ pour $\mathbf{B}_a = \mathbf{B}_{ac}$.

Remarque.

On a : $\mathbf{m} = -\mathbf{H}_c$ d'où l'on déduit, ξ désignant la fraction du matériau dans l'état normal :

$$\mathbf{M} = \frac{4}{3} \pi R^3 \mathbf{H}_c (1 - \xi) \quad (m = H_c).$$

$$\text{On en déduit : } 1 - \xi = 3 \left(1 - \frac{\mathbf{B}_a}{\mathbf{B}_{ac}} \right)$$

avec :

$$\frac{2}{3} \mathbf{B}_{ac} < \mathbf{B}_a < \mathbf{B}_{ac}.$$

$$\text{Si } \mathbf{B}_a = \frac{2}{3} \mathbf{B}_{ac} : \xi = 0 ; \quad \text{si } \mathbf{B}_a = \mathbf{B}_{ac} : \xi = 1.$$

$$\text{Pour } \mathbf{B}_a < \frac{2}{3} \mathbf{B}_{ac} : \xi = 0. \quad \text{Pour } \mathbf{B}_a > \mathbf{B}_{ac} : \xi = 1.$$

III.4° Quantification du flux magnétique dans un anneau supraconducteur.

a) La fonction d'onde Ψ des paires supraconductrices est de la forme : $\Psi = \sqrt{\varrho_s} e^{i\vartheta}$. D'où :

$$\mathbf{j}_s = \frac{\hbar}{2 m_e} \varrho_s \left[\mathbf{grad} \vartheta - \frac{q}{\hbar} \mathbf{A} \right]$$

Ψ doit être uniforme, donc ϑ défini, en fait, à 2π près, de sorte que :

$$\oint \mathbf{grad} \vartheta \cdot d\mathbf{l} = 2\pi n \quad (n \text{ entier}).$$

A l'intérieur de l'anneau $\mathbf{j}_s = \mathbf{0}$ car $\mathbf{j}_s$ s'annule sur une distance de l'ordre de λ^{-1} à partir de la surface, de sorte que :

$\frac{q}{h} \mathbf{A} = \text{grad } \vartheta$. On en tire :

$$\Phi = \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \frac{h}{q} \oint \text{grad } \vartheta \cdot d\mathbf{l} = 2\pi n \frac{h}{q} = \pi n \frac{h}{e}.$$

b) Le résultat précédent montre que le flux Φ est quantifié. Le quantum de flux vaut $\frac{\pi h}{e} \simeq 2 \cdot 10^{-15}$ Wb.

Le champ magnétique correspondant pour une spire de diamètre D est ($D = 10^{-4}$ m) :

$$B = \frac{4\Phi}{\pi D^2} = \frac{8 \cdot 10^{-15}}{10^{-8} \pi} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ T à comparer à } 2 \cdot 10^{-5} \text{ T.}$$

B est de l'ordre du centième du champ magnétique terrestre.

H. GIÉ,
(Paris).

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

Agrégation

SESSION DE 1983

Epreuve C

COMPOSITION DE CHIMIE (Applications)

(Durée : 6 heures)

Matériel à prévoir : 2 feuilles de papier millimétré.

QUELQUES ASPECTS DE LA PHYSICOCHIMIE DES ZEOLITHES

Cette épreuve comporte quatre parties indépendantes, chaque partie pouvant elle-même être constituée de questions indépendantes.

Les candidats devront respecter les notations de grandeurs données dans l'énoncé. Si d'autres grandeurs sont utilisées, elles devront être clairement définies.

Les candidats utiliseront pour les constantes numériques les valeurs suivantes :

Numéros atomiques	$\left\{ \begin{array}{cc} \text{Cuivre} & \text{nickel} \\ 29 & 28 \end{array} \right.$			
Masses molaires (g. mol ⁻¹) .	$\left\{ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{C} & \text{O} & \text{Cl} \\ 1,0 & 12,0 & 16,0 & 35,5 \end{array} \right.$			
Vitesse de la lumière	$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m. s}^{-1}$;			
Constante de Planck	$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J. s}$;			
Charge élémentaire	$e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$;			
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;			
Constante de Faraday	$F = 96\,500 \text{ C. mol}^{-1}$;			
Constante des gaz parfaits .	$R = 8,31 \text{ J. K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.			

A. ASSEMBLAGES TRIDIMENSIONNELS VACUOLAIRES

1. EXEMPLE DE RÉSINE ÉCHANGEUSE D'IONS.

1.1. La polymérisation du styrène conduit essentiellement à une macromolécule linéaire. En donner le motif. Donner et justifier le type d'enchaînement des motifs monomères.

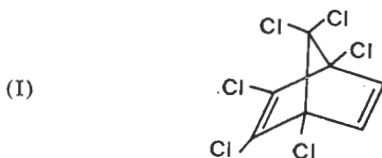
1.2. Pour obtenir une structure tridimensionnelle, on réalise la copolymérisation du styrène avec une petite quantité de paradivinylbenzène. Expliquer à l'aide d'un schéma la structure obtenue. Qu'appelle-t-on polymère réticulé ?

1.3. a) Pour obtenir une résine échangeuse d'ions, on peut faire agir l'acide chlorosulfonique sur le copolymère précédent. Préciser schématiquement le résultat de cette réaction : nature du groupe introduit et position préférentielle.

b) Expliquer le rôle adoucisseur d'eau de cette résine.

2. SYNTHÈSE D'UNE CAGE HYDROCARBONÉE (« cage à oiseaux »).

2.1. Par réaction à 70 °C de 3,0 g de l'hexachloronorbornadiène (I) :



et d'un excès de cyclopentadiène fraîchement distillé, on obtient 2,7 g d'un composé (II), solide incolore de température de fusion voisine de 240 °C.

2.1.1. Nommer le composé (I) en nomenclature systématique.

2.1.2. Pourquoi le cyclopentadiène est-il « fraîchement distillé ? »

2.1.3. a) Montrer qu'un processus concerté est permis par voie thermique pour la cycloaddition d'un diène conjugué et d'un alcène. On justifiera la réponse en utilisant soit le diagramme de corrélation d'orbitales (méthodes de Woodward-Hoffmann), soit les orbitales frontières (méthode de Fukui), soit l'aromaticité de l'état de transition (méthode de Dewar).

b) Quelle conséquence stéréochimique peut-on en déduire ?

c) Quelles conditions doivent remplir le diène ou le phlo-diène dans cette réaction ?

2.1.4. Dans la réaction conduisant du composé (I) au composé (II), seule la double liaison non substituée du composé (I) réagit. Pourquoi ?

2.1.5. a) Quels isomères de (II) pourraient se former ?

b) On obtient dans cette réaction un adduit endo-endo.

Expliquer cette terminologie. Proposer une explication.

c) Donner la formule développée spatiale du composé (II).

d) Déterminer le rendement de la synthèse de (II).

2.2. Une solution du composé (II), dans l'acétone, est soumise pendant une heure à l'irradiation d'une lampe à vapeur de mercure. On

obtient, après recristallisation, un composé (III), solide incolore. Le composé (III) ne présente pas d'absorption infrarouge dans la région voisine du nombre d'onde $\sigma = 1600 \text{ cm}^{-1}$, absorption que présentait le composé (II).

2.2.1. Montrer par l'une des méthodes indiquées au paragraphe 2.1.3. a) qu'une réaction photochimique concertée est permise.

2.2.2. Donner la structure du composé (III).

2.3. Une solution du composé (III) dans le tétrahydrofurane anhydre est traitée par du lithium en présence de méthyl-2 propanol-2. La réaction conduit au composé (IV).

2.3.1. Proposer deux autres méthodes de réduction d'un dérivé halogéné RX en hydrocarbure RH en utilisant des métaux non alcalins.

2.3.2. Proposer une méthode de réduction d'un dérivé halogéné RX en hydrocarbure RH n'utilisant pas un métal comme réducteur.

2.3.3. Un métal alcalin (lithium ou sodium) dans l'ammoniac liquide en présence d'alcool permet une réduction partielle d'un cycle aromatique. Indiquer le mécanisme admis et le produit de réduction dans le cas du toluène.

2.3.4. Donner la structure du composé (IV), appelé « cage à oiseaux ».

3. SILICATES, ALUMINOSILICATES, ZÉOLITHES.

3.1. *Silicates* : la structure des silicates peut être décrite en termes d'assemblages de tétraèdres. Le cas le plus simple est celui d'un tétraèdre isolé constituant l'ion SiO_4^{4-} , rencontré dans les orthosilicates comme la forstérite Mg_2SiO_4 .

Déterminer la formule et la charge de l'ion formé lorsque :

3.1.1. a) Deux tétraèdres ont en commun un oxygène (ion rencontré par exemple dans la thorvéitite);

b) Trois tétraèdres forment un cycle, chaque tétraèdre ayant en commun un oxygène avec chacun des deux autres (ion rencontré dans la bénitoïte).

3.1.2. Les tétraèdres forment une chaîne :

a) Simple, chaque tétraèdre ayant en commun un oxygène avec chacun de ses deux voisins (c'est le cas dans les pyroxènes); préciser le motif de ce macroanion linéaire;

b) Double, un tétraèdre sur deux de la chaîne simple précédente ayant un oxygène en commun avec un tétraèdre sur deux d'une deuxième chaîne simple (une telle structure fibreuse se retrouve dans certaines amiantes).

3.1.3. Les tétraèdres forment un assemblage bidimensionnel, chaque tétraèdre ayant un oxygène en commun avec trois tétraèdres voisins (une telle structure se retrouve dans le talc ou le kaolin);

3.1.4. Les tétraèdres forment un assemblage tridimensionnel, chaque tétraèdre mettant en commun chacun de ses oxygènes avec quatre tétraèdres voisins; cette structure se retrouve dans les variétés de silice anhydre pure.

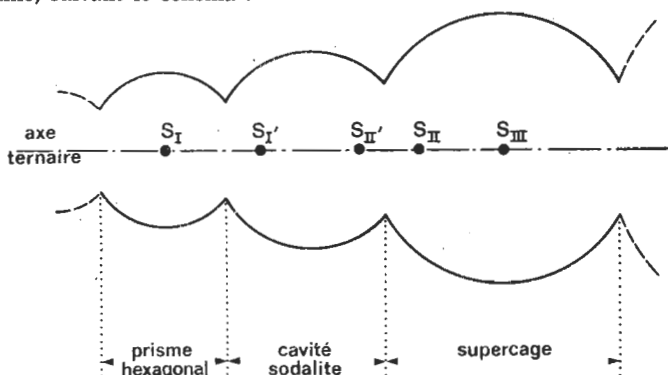
3.2. *Aluminosilicates* : la structure des aluminosilicates diffère de la structure tridimensionnelle des silicates par substitution partielle de silicium par de l'aluminium. Il en résulte une charge négative qui est compensée par la présence de cations plus ou moins mobiles et échangeables.

Donner la formule de composition et la charge correspondante lorsqu'une fraction x des silicium est substituée par des aluminium.

Application au cas des zéolithes de type faujasite, pour lesquelles $x = 0,455$.

Pour la compréhension de la suite du texte, on signale que les zéolithes de type faujasite sont des aluminosilicates constitués par un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4^{4-} et AlO_4^{5-} dans lequel le rapport Si/Al varie de 1,2 à 2,4. La charpente Si-O-Al détermine un réseau tridimensionnel de trois types de cavités à l'intérieur desquelles les cations échangeables viennent se localiser pour neutraliser au mieux l'excès de charge négative.

Les trois types de cavités sont alignés suivant l'axe ternaire de la maille, suivant le schéma :



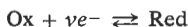
$S_I, S_{I'}, S_{II'}, S_{II}, S_{III}$ sont les sites cationiques.

B. APPLICATION DE METHODES ELECTROCHIMIQUES A L'ETUDE DE LA DIFFUSION D'IONS DANS UNE ZEOLITHE

Au cours de cette étude, on négligera les corrections d'activité pour les espèces dissoutes. La température T est 293 K.

On considère une électrode plane, d'aire A , immergée dans une solution d'un oxydant Ox dont la concentration molaire, notée $c(x, t)$, est fonction seulement du temps t et de la distance x de l'électrode au point de la solution considérée. La solution est initialement homogène, de concentration uniforme c^* : $c(x, 0) = c^*$; son volume est suffisant pour que, quel que soit t , $\lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) = 0$.

L'étude envisagée est limitée au cas où l'oxydant Ox est susceptible d'être réduit réversiblement à l'électrode selon :



Red est un composé insoluble qui recouvre l'électrode et dont l'activité sera prise égale à 1. Le potentiel standard du couple Ox/Red est noté E^0 .

Lorsque l'on impose à l'électrode un potentiel inférieur à son potentiel d'équilibre, celle-ci est traversée par un courant d'intensité i (les intensités seront considérées en valeur absolue) et la solution s'appauvrit en oxydant au niveau de l'électrode. Dans toute l'étude, on suppose réalisées les conditions permettant le renouvellement en oxydant uniquement par diffusion linéaire perpendiculairement à la surface de l'électrode.

1. PHÉNOMÈNES DE DIFFUSION LINÉAIRE : LOIS DE FICK.

1.1. Première loi de Fick.

a) On considère le plan parallèle à l'électrode situé à la distance x de celle-ci. Exprimer, en fonction de la concentration $c(x, t)$ et de la vitesse v des particules à l'abscisse x et à l'instant t , la quantité dn (en mole) de l'oxydant qui traverse, en direction de l'électrode, une surface d'aire A de ce plan pendant l'intervalle de temps dt .

Sachant que la vitesse de diffusion v est proportionnelle au gradient de potentiel chimique de l'espèce qui diffuse $\left(\frac{\partial \mu(x, t)}{\partial x} = a \cdot v \right)$,

en déduire que le flux $J(x, t)$ de l'oxydant (exprimé ici en mole par unités de surface et de temps) à la distance x de l'électrode et à l'instant t peut s'exprimer sous la forme $J(x, t) = D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x}$.

Expliciter la relation entre a et D .

Quelle est la dimension de D ?

b) Dans l'hypothèse où les forces de frottement sont uniquement dues au solvant, exprimer D en fonction du rayon r de l'espèce qui diffuse et de la viscosité η du milieu.

c) Diffusion et mobilité d'un ion.

Dans le cas d'un ion de charge z , établir la relation entre le coefficient de diffusion D et la conductivité molaire λ de cet ion.

1.2. Deuxième loi de Fick.

On considère un volume élémentaire de solution, situé à la distance x de l'électrode, ayant la forme d'un parallélépipède rectangle d'épaisseur dx et de section d'aire A .

En effectuant le bilan des transferts de matière à travers les faces

de ce volume élémentaire, exprimer $\frac{\partial c(x, t)}{\partial t}$ en fonction de $\frac{\partial J(x, t)}{\partial x}$.

En déduire l'équation de la diffusion (ou deuxième loi de Fick) :

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}. \quad (\text{équation 1})$$

1.3. Intensité du courant $i(t)$ circulant dans l'électrode.

Exprimer cette intensité en fonction de la constante de Faraday, ν , D , A et de la valeur à :

$$x = 0, \left[\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0}, \text{ de } \frac{\partial c(x, t)}{\partial x}.$$

1.4. Résolution.

On se propose, dans la suite de cette étude, de déterminer l'expression de l'intensité du courant qui traverse l'électrode dans diverses conditions expérimentales.

Cette détermination passe par la résolution de l'équation différentielle (1). Pour cela, on a recours à un artifice : grâce à une transformation appropriée (transformation de Laplace), on transforme cette équation en une équation différentielle linéaire (dont la résolution est possible). Après résolution, on revient à la formulation initiale.

On rappelle que la transformation de Laplace consiste à faire correspondre, à une fonction $F(t)$ d'une variable t , la fonction notée ici $\bar{F}(s)$ définie par :

$$\bar{F}(s) = \int_0^\infty F(t) \cdot \exp(-st) dt$$

s est une nouvelle variable dont on ne cherchera pas la signification.

Cette transformation est linéaire : la transformée de :

$$[a F(t) + b G(t)]$$

est :

$$[a \bar{F}(s) + b \bar{G}(s)].$$

Le tableau ci-après donne les correspondances entre $F(t)$ et $\bar{F}(s)$ nécessaires à la résolution de la suite de l'étude.

$F(t)$	$\bar{F}(s)$
$\frac{\partial F(x, t)}{\partial t}$	$s \bar{F}(x, s) - F(x, 0)$
$\frac{\partial F(x, t)}{\partial x}$	$\frac{\partial \bar{F}(x, s)}{\partial x}$
a (constante)	$\frac{a}{s}$
$\exp(-at)$	$\frac{1}{s + a}$
$(\pi t)^{-1/2}$	$s^{-1/2}$
$\emptyset [(at)^{1/2}] = \exp(-at) \int_0^{(at)^{1/2}} \exp(x^2) dx$	$\frac{(a\pi)^{1/2}}{2 s^{1/2} (s + a)}$

1.4.1. Dédire de l'expression de l'intensité $i(t)$ précédemment établie, l'expression de $\bar{i}(s)$ en fonction de $\bar{c}(x, s)$.

1.4.2. Appliquer la transformation de Laplace à l'équation (1), puis, en résolvant l'équation différentielle ainsi obtenue, montrer que $\bar{c}(x, s)$ peut s'exprimer sous la forme :

$$\bar{c}(x, s) = \frac{c^*}{s} + P(s) \cdot \exp \left[- \left(\frac{s}{D} \right)^{1/2} x \right]$$

$P(s)$ est une fonction de s uniquement, indépendante de x , dont la détermination fait l'objet de questions ultérieures.

2. CHRONOAMPÉROMÉTRIE.

A partir d'un instant que l'on choisit comme origine des temps, on applique à l'électrode un potentiel constant, E , très inférieur à E^0 . Dans ces conditions, on considère que la concentration de l'oxydant pour $x = 0$ est nulle pour $t > 0$.

2.1. Déterminer l'expression de $P(s)$ correspondant à cette expérience. En déduire la loi donnant les variations de l'intensité en fonction du temps que l'on doit observer lors d'une électrolyse à potentiel contrôlé réalisée dans des conditions telles que l'apport de substance électroactive soit assuré par diffusion linéaire (équation de Cottrel).

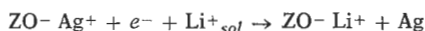
2.2. Le tableau suivant indique les résultats obtenus lors de l'électro-réduction des ions argent en solution aqueuse, en présence de nitrate de potassium comme électrolyte-support (électrode plane d'aire $A = 0,124 \text{ cm}^2$, $c^*_{\text{Ag}^+} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$; $E = 0,50 \text{ V}$).

$t(s) \dots\dots\dots$	60	180	300	420	540	660	780	900
$i(\mu\text{A}) \dots\dots\dots$	16,8	9,71	7,51	6,35	5,60	5,07	4,66	4,33

L'équation de Cottrel est-elle vérifiée ?

Calculer la valeur du coefficient de diffusion D que cette expérience permet de déterminer pour l'ion argent en solution aqueuse.

2.3. On considère une zéolithe au sein de laquelle sont dispersés des ions argent. On comprime un mélange de poudres de cette zéolithe et de carbone. L'ensemble est immergé dans une solution aqueuse molaire de perchlorate de lithium. Le carbone (conducteur électronique) est assimilable à l'électrode considérée au premier paragraphe, et la zéolithe au solvant des ions argent. Lorsqu'on applique à l'électrode un potentiel suffisamment négatif, il se dépose, au contact du carbone, de l'argent métallique obtenu selon la réaction :



Li^+_{sol} représente un ion lithium en solution aqueuse, et $\text{ZO}^- \text{Ag}^+$ un ion argent dans la matrice de la zéolithe.

Montrer que, dans l'intervalle de mesure correspondant, les résultats suivants peuvent être interprétés dans le modèle d'une diffusion linéaire des ions argent dans la zéolithe.

$c^* = 1,5 \text{ mol.l}^{-1}$	$t \text{ (s)} \dots\dots$	3,8	4,4	5,0	5,7	7,2
	$i \text{ (mA)} \dots\dots$	29,4	27,3	25,7	24,0	21,4
$c^* = 1,25 \text{ mol.l}^{-1}$	$t \text{ (s)} \dots\dots$	4,3	5,0	5,4	6,4	7,3
	$i \text{ (mA)} \dots\dots$	23,1	21,5	20,7	19,0	17,8
$c^* = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$	$t \text{ (s)} \dots\dots$	5,6	6,3	7,5	8,3	9,4
	$i \text{ (mA)} \dots\dots$	14,9	14,1	12,9	12,2	11,5
$c^* = 0,75 \text{ mol.l}^{-1}$	$t \text{ (s)} \dots\dots$	4,3	4,5	5,1	5,8	6,8
	$i \text{ (mA)} \dots\dots$	15,3	14,9	14,0	13,1	12,1
$c^* = 0,3 \text{ mol.l}^{-1}$	$t \text{ (s)} \dots\dots$	5,5	6,4	7,1	7,9	9,2
	$i \text{ (mA)} \dots\dots$	4,4	4,1	3,9	3,7	3,4

Sachant que la surface de contact entre la zéolithe et le carbone est voisine de 30 cm^2 , déduire du tableau précédent la valeur du coefficient de diffusion des ions argent dans la zéolithe que l'on peut déterminer par chronoampérométrie.

Comparer les valeurs des coefficients de diffusion dans l'eau et dans la zéolithe.

3. VOLTAMÉTRIE A BALAYAGE LINÉAIRE DE TENSION.

On utilise une électrode que l'on suppose recouverte du réducteur Red dont l'activité est prise égale à 1. On applique, à partir de l'instant $t = 0$, un potentiel variant au cours du temps selon la loi affine : $E = E_i - \alpha t$; E_i est le potentiel initial et α est un paramètre expérimental positif appelé vitesse de balayage du potentiel.

3.1. Déterminer le potentiel d'équilibre de l'électrode lorsqu'elle est immergée dans une solution de l'oxydant de concentration molaire c^* .

Quelle doit être la valeur du potentiel initial E_i pour que $i = 0$ à $t = 0$?

On suppose que, quel que soit t , la concentration de l'oxydant à la surface de l'électrode $c(0, t)$ et le potentiel E sont reliés par la relation de Nernst. Déduire de cette hypothèse l'expression de $c(0, t)$ en

fonction de c^* et $\sigma \left(\sigma = \frac{v\alpha F}{RT} \right)$.

3.2. Détermination de l'intensité $i(t)$.

On utilisera les résultats des paragraphes 1.3. et 1.4.

3.2.1. D'après la relation précédente, déterminer la fonction $P(s)$ qui correspond au cas du balayage linéaire de tension.

3.2.2. Exprimer, en fonction de c^* , D , s et σ , la valeur

$$\left[\frac{\partial \bar{c}(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad \text{de} \quad \frac{\partial \bar{c}(x, s)}{\partial x} \quad \text{à} \quad x = 0.$$

En déduire $\left[\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0}$. On pourra poser :

$$\phi(u) = \exp(-u^2) \int_0^u \exp(z^2) dz \quad (\text{cf. tableau § 1.4}).$$

3.2.3. Montrer que la variation de l'intensité en fonction du temps est donnée par la relation :

$$i(t) = \frac{2 \nu^{3/2} F^{3/2} A c^* D^{1/2} \alpha^{1/2}}{\pi^{1/2} R^{1/2} T^{1/2}} \phi[(\sigma t)^{1/2}].$$

3.2.4. Le tableau suivant donne quelques valeurs approchées de la fonction $\phi(u)$:

$u \dots\dots$	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	0,95	1,2	1,3	1,5	1,7	2
$\phi(u) \dots\dots$	0	0,099	0,283	0,424	0,510	0,541	0,541	0,507	0,483	0,428	0,372	0,301

Tracer l'allure de la courbe représentant les variations de l'intensité en fonction de $E_i - E$ pour des valeurs de $(E_i - E)$ comprises entre 0 et 0,1 V environ, lorsque $\nu = 1$.

3.2.5. La fonction $\phi(u)$ passe par un maximum égal à 0,5410 pour une valeur de u égale à 0,9241.

Exprimer le potentiel correspondant E_p (potentiel de pic) en fonction de E^0 , c^* et ν .

La vitesse de balayage α a-t-elle une influence sur E_p ? Même question pour l'influence de c^* .

Exprimer la valeur de l'intensité maximale i_p (intensité du courant de pic) en fonction de ν , A , D , c^* et α .

3.3. Application à la détermination du coefficient de diffusion des ions argent dans une zéolithe.

On reprend le système décrit au paragraphe 2.3. et l'on trace les voltammogrammes sur des échantillons de zéolithe de diverses teneurs en ions argent.

3.3.1. Le tableau ci-après indique, pour une même vitesse de balayage du potentiel, les variations de i_p en fonction de la teneur en ions argent :

$c^* (\text{mol.l}^{-1}) \dots\dots$	0,5	0,75	1,0	1,25
$i_p (\text{mA}) \dots\dots\dots$	3,7	5,4	8,0	10

Ces résultats sont-ils conformes à ceux attendus d'après le paragraphe 3.2. ?

3.3.2. Le tableau suivant donne les valeurs de i_p mesurées pour une concentration en ions argent donnée ($c^* = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$), et les vitesses de balayage de potentiel α correspondantes :

$\alpha \text{ (mV.s}^{-1}\text{) } \dots\dots$	1,67	2,17	3,22	4,70	6,53
$i_p \text{ (mA) } \dots\dots\dots$	3,6	4,6	6,0	6,3	7,5

Les variations de i_p en fonction de α sont-elles en accord avec les prévisions du paragraphe 3.2. ? La surface de contact entre la zéolithe et le carbone étant la même que lors de l'étude chronoampérométrique, déterminer la valeur du coefficient de diffusion des ions argent dans la zéolithe à laquelle conduit cette série de mesures.

Comparer au résultat obtenu à l'aide de la chronoampérométrie.

C. SPECTRES ELECTRONIQUES DES METAUX DE TRANSITION

Application à l'étude de la coordination d'ions échangeables dans une zéolithe

1. SPECTROSCOPIE ATOMIQUE.

1.1. Principales énergies d'interaction dans un atome polyélectronique.

Les niveaux énergétiques des électrons de la couche externe dépendent :

- des interactions de ces électrons avec le noyau dont ils sont protégés incomplètement par les couches internes ;
- des répulsions interélectroniques entre les électrons de la couche externe ;
- des couplages des moments cinétiques orbitaux et de spin des électrons.

Classer par ordre d'importance décroissante les interactions subies par un électron d'un atome polyélectronique.

1.2. Classification de Russel-Saunders.

a) En quoi consiste le couplage LS de Russel-Saunders ?

b) Donner les termes spectroscopiques associés aux configurations d^1 et d^9 .

c) Les termes 3P , 3F , 1D , 1G , 1S peuvent être associés à une configuration d^2 . Donner les règles de Hund et en déduire le terme fondamental d'une configuration d^2 .

d) Les séparations énergétiques entre les termes 3F et 3P , 3F et 1D , 3F et 1G , 3F et 1S sont respectivement égales à $15 B$, $5 B + 2 C$, $12 B + 2 C$ et $22 B + 7 C$ (B et C sont les paramètres de Racah de répulsion interélectronique).

Sachant que $C \approx 4,7 B$, tracer le diagramme énergétique des termes des ions d^2 et d^8 .

1.3. a) Décrire l'influence du couplage spin-orbite sur le terme fondamental d'un ion d^2 .

b) Soit λ la constante de couplage spin-orbite. Sachant que l'écart d'énergie entre deux états J successifs est égal à $\Delta E_{J, J+1} = \lambda (J + 1)$, tracer les diagrammes des niveaux d'énergie des états d'un ion d^2 et d'un ion d^8 . Indiquer sur ce diagramme la valeur de l'énergie de couplage spin-orbite associée à chaque état, en prenant comme zéro d'énergie, celle du terme dégénéré.

2. SPECTRE ÉLECTRONIQUE DES IONS COMPLEXES : THÉORIE DU CHAMP CRISTALLIN.

2.1. Placer les interactions avec le champ cristallin dans la classification établie au paragraphe 1.1. :

- dans le cas d'un champ cristallin faible ;
- dans le cas d'un champ cristallin fort.

2.2. Champ cristallin faible.

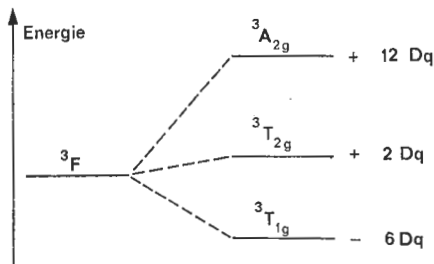
2.2.1. Donner le diagramme de division du terme spectroscopique associé à un ion d^1 et à un ion d^9 :

a) Sous l'influence d'un champ octaédrique (symbolisé par O_h) faible ;

b) Sous l'influence d'un champ tétraédrique (symbolisé par T_d) faible.

Préciser dans chaque cas la valeur de l'énergie associée à chaque terme en unité Dq d'énergie de champ cristallin (origine de l'énergie égale à celle du terme dégénéré).

2.2.2. Le terme spectroscopique 3F d'un ion d^2 dans un champ O_h faible est divisé suivant (*) :



Le niveau du terme 3P est inchangé suivant (*) :

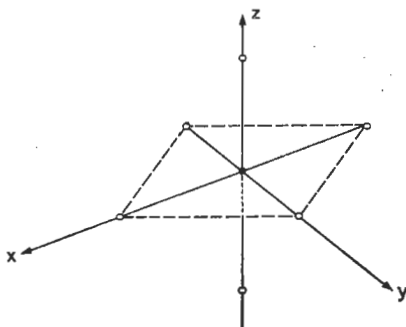


(*) Les symboles A, B, E et T, assortis de leurs indices, sont ceux utilisés habituellement dans la théorie des groupes : symboles de Mulliken.

En déduire la distribution énergétique des termes triplet dérivés d'une configuration d^8 dans un champ O_h faible, puis dans un champ tétraédrique T_d faible.

2.2.3. Distorsion tétragonale.

On considère la bipyramide tétragonale :



Elle appartient au groupe ponctuel D_{4h} .

a) Quels sont les éléments de symétrie et les opérations de symétrie de ce groupe ?

b) En examinant comment se transforment les orbitales d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} dans les opérations de symétrie du groupe D_{4h} , établir la table de caractères correspondante. En déduire la correspondance entre les orbitales d ci-dessus et les représentations irréductibles du groupe D_{4h} : A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , E_g .

c) Quelles sont les distributions énergétiques des termes d'un ion d^1 et d'un ion d^9 dans un champ cristallin octaédrique distordu tétragonalement par elongation le long de l'axe Oz (symétrie D_{4h}) ?

2.2.4. Champ cristallin de symétrie D_{3h} .

a) Donner les éléments de symétrie et les opérations de symétrie du groupe D_{3h} .

b) Représenter sur un diagramme des niveaux d'énergie des orbitales d l'influence d'un champ cristallin de symétrie D_{3h} , créé par des ligands situés aux sommets d'une bipyramide trigonale comprimée suivant l'axe Oz (on prendra comme axe Oz l'axe C_3).

c) Les représentations irréductibles du groupe D_{3h} sont A_1 , E , E . En s'aidant des résultats du paragraphe 2.2.4. b), établir la correspondance entre les orbitales moléculaires d et les représentations irréductibles du groupe D_{3h} dans le cas d'un ion d^1 et d'un ion d^9 .

2.2.5. Transitions électroniques.

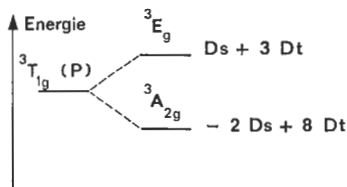
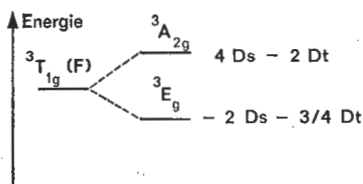
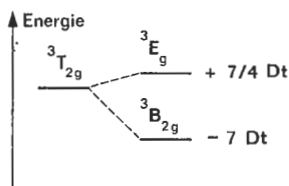
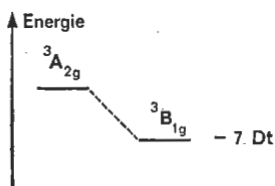
a) Enoncer la loi de Beer-Lambert.

b) Quelles sont les règles de sélection des transitions électroniques permises ?

c) Par quels mécanismes peut-on expliquer néanmoins l'existence de transitions $d-d$?

d) Combien de transitions électroniques observera-t-on dans les cas d'un ion d^2 et d'un ion d^8 dans un champ cristallin O_h et dans un champ cristallin T_d ?

e) Les termes triplet d'un ion d^2 sont divisés par la distorsion tétragonale D_{4h} d'un champ O_h selon :



D_s et D_t sont des énergies de distorsion tétragonale. Quelles transitions électroniques observera-t-on pour un ion d^2 et pour un ion d^8 ?

2.2.6. Propriétés électroniques et stéréochimie des complexes mononucléaires du cuivre (II) et du nickel (II).

a) Donner les configurations électroniques du cuivre (II) et du nickel (II).

b) Les solutions aqueuses de cuivre (II) présentent seulement une bande d'absorption de faible intensité dont le maximum est situé à la longueur d'onde $\lambda = 833$ nm. Le coefficient d'extinction molaire ϵ vaut $11 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$. Quelle est la stéréochimie du complexe hydraté ? Justifier la coloration bleu pâle de la solution. En solution ammoniacale concentrée, la bande d'absorption est observée à $\lambda = 606$ nm. Donner la formule et la stéréochimie du complexe. Identifier la transition électronique et justifier la coloration bleue intense de la solution.

c) La bande d'absorption du cuivre (II) dans les zéolithes hydratées de type faujasite varie avec le rapport des quantités de silicium et d'aluminium Si/Al.

$\lambda = 805$ nm pour les zéolithes X échangées au cuivre pour lesquelles Si/Al = 1,2.

$\lambda = 823$ nm pour les zéolithes Y échangées au cuivre pour lesquelles Si/Al = 2,4.

Quelle est la coordination des ions cuivre (II) dans les supercages des zéolithes ? Commenter les différences des longueurs d'ondes d'absorption.

Après déshydratation, la bande d'absorption est résolue en trois bandes dont les maximums d'absorption sont situés à 980, 800 et 667 nm pour les zéolithes X échangées au cuivre. La déshydratation complète conduit à un spectre à deux bandes dont les maximums sont situés à $\lambda = 926$ nm et $\lambda = 690$ nm. En examinant les diagrammes énergétiques tracés aux paragraphes 2.2.1., 2.2.3. et 2.2.4., en déduire la coordination des ions cuivre (II) dans les zéolithes X anhydres. Identifier les transitions électroniques.

d) Les solutions aqueuses de nickel (II) absorbent à $\lambda_1 = 1176$ nm, $\lambda_2 = 741$ nm et $\lambda_3 = 395$ nm.

En examinant les diagrammes énergétiques des paragraphes 2.2.2., et 2.2.5., indiquer quelles coordinations l'existence de ces trois bandes permet d'envisager. Les coefficients d'extinction molaire de ces trois bandes sont respectivement :

$$\epsilon_1 = 1,6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l. cm}^{-1}, \quad \epsilon_2 = 2,0 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l. cm}^{-1} \quad \epsilon_3 = 4,6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l. cm}^{-1}.$$

En déduire la coordination des ions nickel (II) en solution aqueuse.

A quelles transitions électroniques correspondent ces bandes d'absorption ? Justifier la coloration verte des solutions.

Quelle est la valeur de l'énergie du champ cristallin créé par les molécules d'eau ?

Quelle est la valeur du paramètre de répulsion interélectronique B ?

e) Une solution d'ions nickel (II) dans l'ammoniaque concentrée présente trois bandes d'absorption. Quelles coordinations peut-on envisager pour ce complexe ?

Sachant que deux des maximums d'absorption sont situés à $\lambda_1 = 926$ nm et $\lambda_2 = 571$ nm, déterminer la coordination du nickel (II) dans le complexe ; quelle est la valeur attendue pour la longueur d'onde λ_3 du troisième maximum, si l'on suppose que B garde la valeur précédemment déterminée ? Quelle est la couleur de la solution ?

f) Une solution aqueuse d'ions tétrachloronickelate (II) absorbe à $\lambda_1 = 2500$ nm, $\lambda_2 = 1282$ nm et $\lambda_3 = 667$ nm. Le coefficient d'extinction molaire ϵ est, pour chacune de ces trois bandes, voisin de $170 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l. cm}^{-1}$. En déduire la stéréochimie de cet ion complexe. Identifier les transitions électroniques et calculer la valeur de l'énergie du champ cristallin ainsi que celle du paramètre de répulsion interélectronique B. Comparer cette valeur de B à celle obtenue au paragraphe d ; commenter.

2.3. Champ cristallin fort.

2.3.1. Donner les configurations électroniques possibles pour un ion d^2 et un ion d^8 dans un champ octaédrique fort. Quelle est la valeur de l'énergie du niveau associé à chaque configuration (les électrons seront placés dans les orbitales e_g et t_{2g}).

2.3.2. Quelles transitions électroniques peut-on prévoir ?

3. THÉORIE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES.

Soit un ion complexe ML_6 où M est un métal de transition.

3.1. On considère que la liaison entre le métal et les six ligands est covalente de type σ . A l'aide d'un diagramme qualitatif des niveaux d'énergie moléculaire, décrire le complexe ML_6 dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires.

3.2. Tracer le même diagramme dans le cas où :

- a) Les ligands jouent en plus le rôle de donneurs d'électrons π ;
- b) Les ligands jouent en plus le rôle d'accepteurs d'électrons π .

3.3. En déduire les transitions électroniques prévisibles pour un ion d^1 dans chacun des trois cas précédents. Les classer par ordre énergétique.

D. EXEMPLES D'APPLICATIONS CATALYTIQUES
DES ZEOLITHES ACIDES

1. SYNTHÈSE D'UN DIOXANE-1,3 SUBSTITUÉ.

1.1. Par réaction du méthanal et du méthoxy-2 (propène-1 yl)-4 phénol en présence d'un catalyseur acide, il se forme du (hydroxy-4 méthoxy-3 phényl)-4 méthyl-5 dioxane-1,3.

En utilisant comme catalyseur une résine échangeuse d'ions acide, le rendement de la réaction envisagée est très élevé et la stéréosélectivité intéressante.

Ecrire l'équation de cette réaction et proposer un mécanisme.

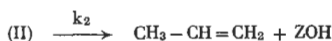
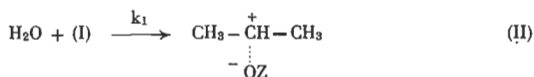
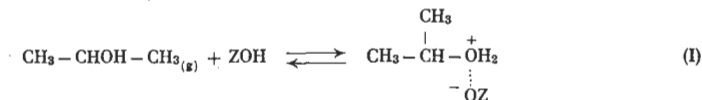
1.2. Proposer une synthèse en un petit nombre d'étapes du méthoxy-2 (propène-1 yl)-4 phénol :

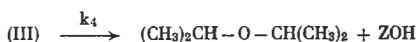
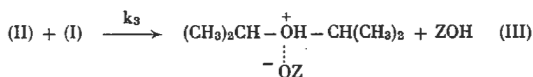
a) A partir d'hydroxy-4 méthoxy-3 benzaldéhyde et d'un réactif approprié ;

b) A partir d'acide hydroxy-2 méthoxy-3 benzoïque et notamment de bromo-3 propène-1 (bromure d'allyle).

2. DÉSHYDRATATION DU PROPANOL-2 SUR ZÉOLITE X.

On considère une zéolithe acide, symbolisée ZOH. Les espèces adsorbées mises en jeu au cours de la réaction sont formées par transfert de proton. On a proposé le mécanisme de réaction suivant :





On considère que l'équilibre d'adsorption du propanol-2 est réalisé et que la concentration molaire $[I]$ en composé (I) est déterminée par une isotherme de Freundlich :

$$K = \frac{[I]}{p_i^q \cdot c_{OH}}$$

où p_i est la pression partielle de propanol-2 et c_{OH} la concentration molaire en groupes hydroxyle accessibles dans la zéolithe.

Déterminer les expressions des vitesses de formation du propène, v_p , et de l'éther-oxyde, v_e .

L'expérience montre que les vitesses sont de la forme :

$$v_p = k' p_i^q \cdot c_{OH} \quad \text{et} \quad v_e = k'' p_i^{2q} \cdot c_{OH}^2.$$

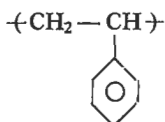
Quelle hypothèse sur les vitesses v_p et v_e permet de retrouver ces résultats expérimentaux à partir du mécanisme proposé ?

SOLUTION

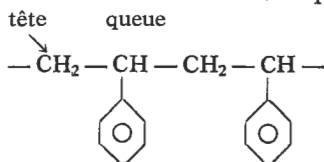
A. ASSEMBLAGES TRIDIMENSIONNELS VACUOLAIRES

1. EXEMPLE DE RÉSINE ÉCHANGEUSE D'IONS.

1.1. Le motif du polystyrène est :

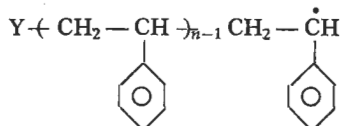


On obtient un enchaînement dit tête à queue :

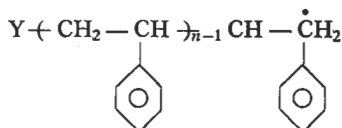


résultant d'une polymérisation radicalaire, par exemple.

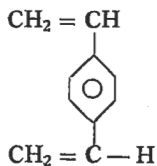
A chaque addition du monomère à l'extrémité de la chaîne en croissance, on obtient préférentiellement le radical le plus stable (carbone secondaire et mésomérie) :



plus stable que :

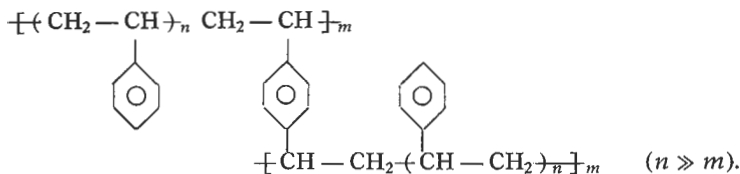


1.2. Par ses deux doubles liaisons éthyléniques, le paradivinylbenzène :



peut participer à deux chaînes de polymère en croissance, entraînant leur liaison.

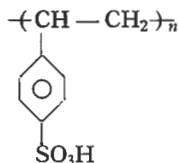
On obtient une structure schématisée ci-après :



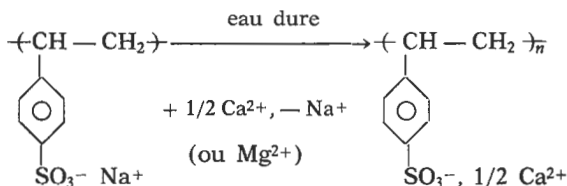
Un polymère est dit réticulé lorsque des chaînes linéaires sont reliées entre elles en une structure tridimensionnelle.

1.3. a) L'acide chlorosulfonique ClSO_3H réalise une substitution électrophile sur le noyau benzénique. La chaîne carbonée a un effet donneur et les substitutions seront favorisées en position ortho ou para, ici en position para surtout pour des raisons d'encombrement en position ortho.

On introduit donc le groupe $-\text{SO}_3\text{H}$ préférentiellement en position para :



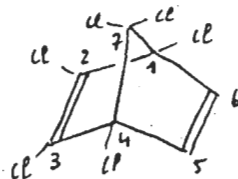
b) Le groupe introduit $-\text{SO}_3\text{H}$ est celui d'un acide sulfonique, acide fort. Le sel de sodium peut échanger le cation sodium par le cation calcium. L'équilibre d'échange est en faveur du cation Ca^{2+} , plus petit et plus chargé. On régénère en ions sodium en faisant passer dans la résine une solution concentrée de chlorure de sodium en excès.



La dureté de l'eau, due aux ions calcium ou magnésium, est ainsi diminuée.

2. SYNTHÈSE D'UNE CAGE HYDROCARBONÉE.

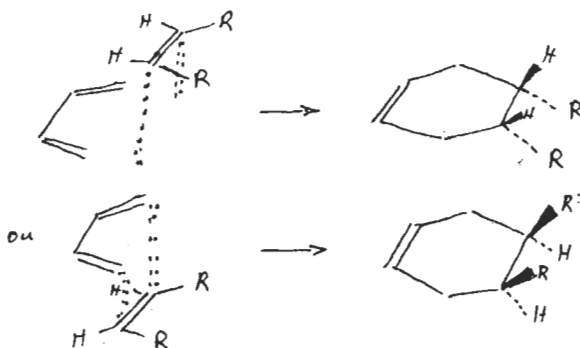
2.1.1. En nomenclature systématique (*) (système de Von Baeyer), il s'agit du bicyclo [2.2.1.] hexachloro-1, 2, 3, 4, 7, 7 heptadiène-2,5.



2.1.2. Le cyclopentadiène est facilement dimérisé. Le chauffage effectué lors de sa distillation le dédimérise.

2.1.3. a) Voir tableau résumé, en appendice.

b) La réaction est stéréospécifique compte tenu de l'addition suprafaciale.



(R représentant ici un substituant attracteur type $-\text{CO}_2\text{Et}$).

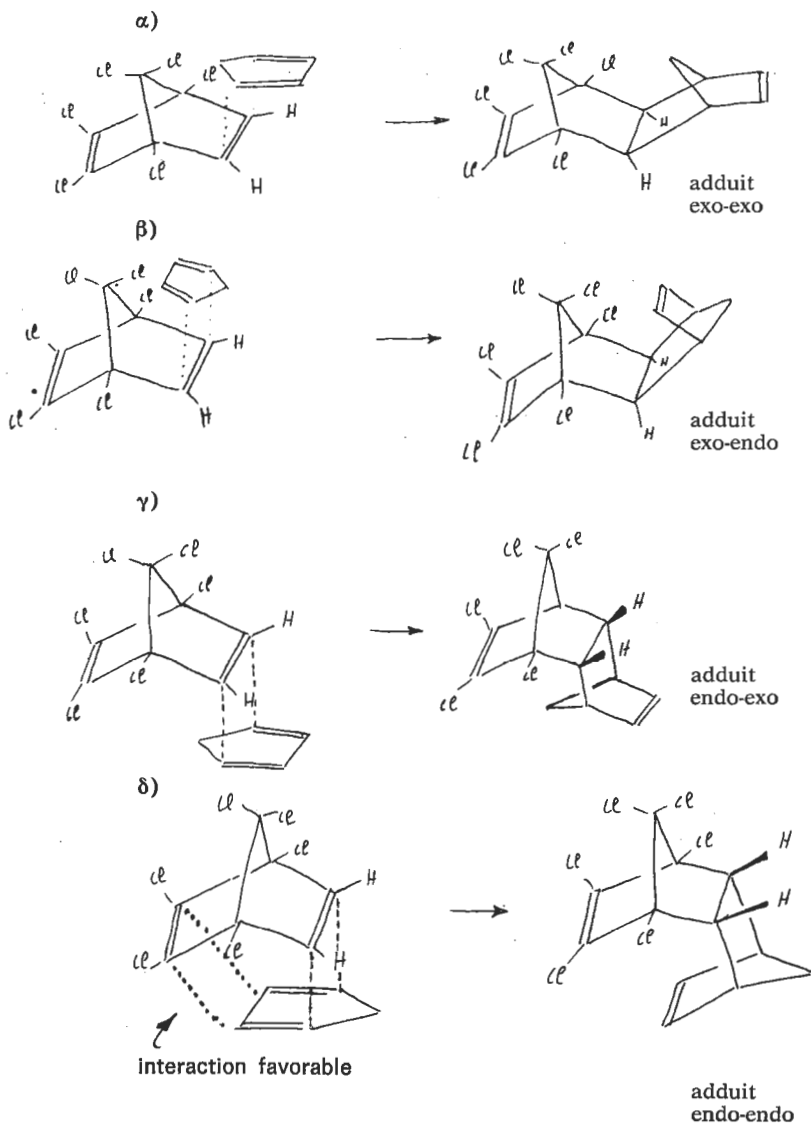
c) * Le diène doit être activé par des substituants donneurs d'électron, le philodiène par un substituant attracteur (règle de Diels).

* Le diène ne peut réagir que dans la conformation *s-cis* (arrangement géométrique *cis* autour de la liaison simple (*s*)) (la plupart des diènes existent sous la conformation *s-trans*, mais la barrière d'interconversion *s-trans* $\rightarrow$ *s-cis* est faible, de l'ordre de 20 kJ.mol⁻¹).

2.1.4. La double liaison substituée ne réagit pas du fait de l'effet de gêne stérique des atomes de chlore substituants.

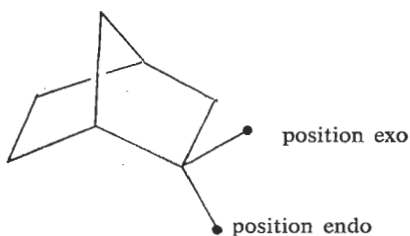
(*) Règles de Nomenclature pour la chimie organique, section B. Livre édité par la Société Chimique de France.

2.1.5. a) Il peut se former 4 stéréo-isomères (4 configurations différentes) :

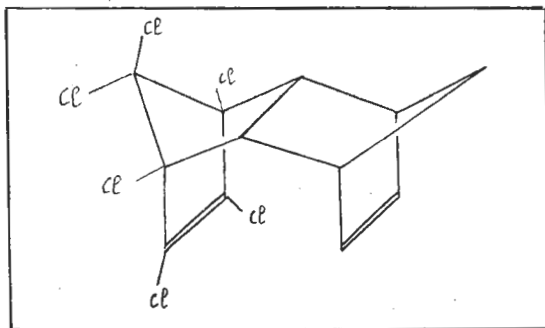


2.1.5. b) * On obtient l'adduit endo-endo compte tenu de l'effet stérique du groupe CCl_2 (défavorable au cas α) et β) précédents) et d'effets secondaires d'orbitales, favorables au cas δ).

* Dans le cas de composés bicycliques comme (I), la position d'un substituant est définie par rapport à la branche la plus courte conformément au schéma suivant :



2.1.5. c) (II) est l'adduit endo-endo précédent, soit encore :



$$\text{Le rendement est } \rho = \frac{\frac{m(\text{II})}{M(\text{II})}}{\frac{m(\text{I})}{M(\text{I})}}.$$

Les masses molaires de (I) et (II) sont :

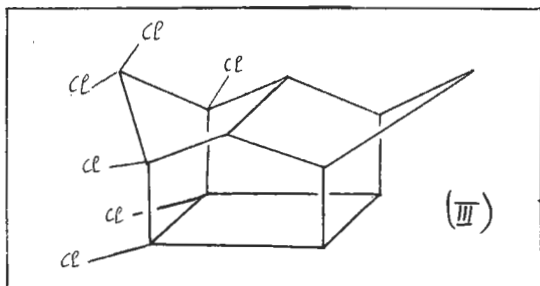
$$M(\text{I}) = 6 \times 35,5 + 7 \times 12 + 2 \times 1 = 299 \text{ g. mol}^{-1}$$

$$M(\text{II}) = 6 \times 35,5 + 12 \times 12 + 8 \times 1 = 365 \text{ g. mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \rho = \frac{2,7}{365} \times \frac{299}{3,0} = \boxed{0,74 = \rho.}$$

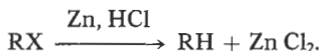
2.2.1. Voir tableau en appendice.

2.2.2.

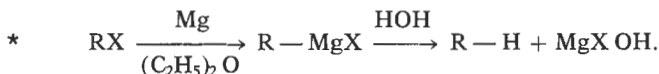


2.3.1. Par exemple :

* Réduction par un métal en milieu acide :



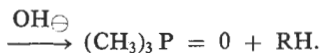
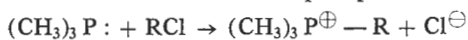
(Avec un métal plus réactif, tel que le sodium, un acide plus faible, tel un alcool, peut suffire).



2.3.2. Par exemple :

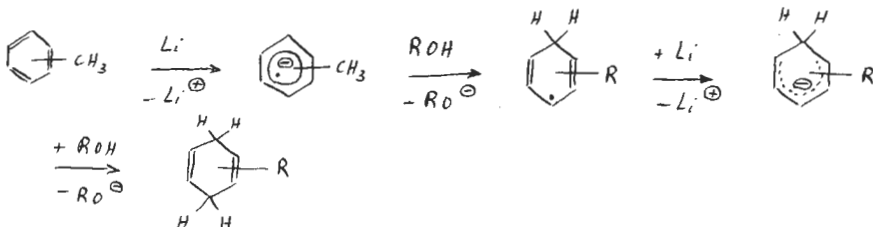
* Hydrogénation catalytique en présence de nickel, en milieu basique (OH^-).

* Action d'une base sur un sel de phosphonium quaternaire :

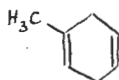


* Réduction par le borohydure de sodium $NaBH_4$ dans le DMSO ou par l'aluminohydruure de lithium après formation de $ROSO_2Ar$.

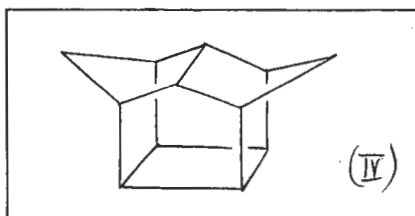
2.3.3. Il s'agit de la réaction de Birch :



Le groupe méthyle $-\text{CH}_3$ facilite le transfert d'électron, donc la réduction est plus facile et donne le méthyl-1 cyclohexadiène-1,4 :



2.3.4. Le composé (IV) est :



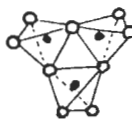
3. SILICATES, ALUMINOSILICATES, ZÉOLITHES.

3.1. *Silicates.*

3.1.1. a)



b)



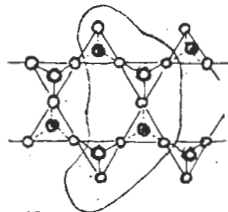
3.1.2. a)



motif



b)



motif



3.1.3. $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$.

3.1.4. SiO_2 .

3.2.



APPENDICE

CYCLOADDITIONS CONCERTÉES

Méthode de	Woodward - Hoffmann Corrélation des O.M.	Fukui orbitales frontières	Dewar attribution de l'état de transition
<u>Principe</u>	la corrélation est la façon continue de laquelle se transforme au cours de la réaction chimique chaque O.M. des réactifs en O.M. des produits. Cette corrélation doit vérifier la conservation des symétries (sont ainsi reliées des O.M. de même symétrie)	Recouvrement possible (donc favorable) compte tenu des symétries de la H.O. d'un réactant et de la B.V. de l'autre	Pour le système dans l'état de transition lors du recouvrement d'orbitales le nombre de changements de signes des lobes est le système est dit si est atmosphérique avec un nombre d'électrons
Un processus est permis - par voie thermique Δ	il y a corrélation entre O.M. liaisons des réactifs et des produits	Les deux réactifs réagissent dans leur état fondamental	nul ou pair Hückel $4n+2$ impair Möbius (anti-Hückel) $4n$
- par voie photochimique $h\nu$	il y a corrélation entre une O.M. liante et une O.M. antiliante	L'un des réactifs est dans son 1 ^{er} état excité, l'autre dans son état fondamental.	les électrons périphériques thermiques ont lieu par l'intermédiaire d'un état de transition atmosphérique.
cycloadditions [2+4] (Suprafaciales)		processus Δ H.O. du diène (ψ_2) B.V. de l'alcène (π^*) recouvrement favorable $\Rightarrow$ permis	
permisses Δ		Rq. processus $h\nu$ H.O. du diène 1 ^{er} état excité (ψ_3) B.V. de l'alcène état fondamental (π^*) recouvrement non favorable	Etat de transition ■ type Hückel (2 changements de signe) ■ avec 6 e^- $\Rightarrow$ aromatique $\Rightarrow$ réaction permise Δ
cycloadditions [2+2]		processus $h\nu$ H.O. molécule 1 ^{er} état excité (ψ_1) B.V. molécule état fondamental (π^*) recouvrement favorable $\Rightarrow$ réaction concertée permise	
permise $h\nu$		Rq. processus Δ 2 molécules à l'état fondamental H.O. B.V. recouvrement non favorable $\Rightarrow$ réaction concertée interdite	Etat de transition ■ type Hückel ■ 4 e^- antiaromatique $\Rightarrow$ réaction "interdite" Δ donc permise $h\nu$

B. APPLICATION DE METHODES ELECTROCHIMIQUES.
A L'ETUDE DE LA DIFFUSION D'IONS
DANS UNE ZEOLITHE

1. PHÉNOMÈNES DE DIFFUSION LINÉAIRE : LOIS DE FICK.

1.1. *Première loi de Fick* [1].

a) La quantité dn est donnée par :

$$dn = c(x, t) \cdot A \cdot v \cdot dt.$$

Le flux $J(x, t)$ est défini par $J(x, t) = \frac{dn}{A \cdot dt}$ d'où :

$$J(x, t) = c(x, t) \cdot v = \frac{c(x, t)}{a} \cdot \frac{\partial \mu(x, t)}{\partial x},$$

or :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln c \Rightarrow \frac{\partial \mu}{\partial x} = \frac{RT}{c} \frac{\partial c}{\partial x},$$

donc :

$$J(x, t) = \frac{RT}{a} \cdot \frac{\partial c(x, t)}{\partial x}.$$

Le flux $J(x, t)$ est donc proportionnel à $\frac{\partial c(x, t)}{\partial x}$

$$J(x, t) = D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \quad \text{avec} \quad D = \frac{RT}{a}.$$

La dimension de J est :

$$[\text{Quantité de matière}] \cdot [\text{Longueur}]^{-2} \cdot [\text{Temps}]^{-1}$$

celle de $\frac{\partial c}{\partial x}$ est :

$$[\text{Quantité de matière}] \cdot [\text{Longueur}]^{-4},$$

donc celle de D est :

$$[\text{Longueur}]^2 \cdot [\text{Temps}]^{-1}.$$

En unités S.I., D s'exprime en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

b) Si les forces de frottement sont uniquement dues au solvant, d'après la loi de Stokes :

$$\frac{1}{N_A} \frac{\partial \mu}{\partial x} = 6 \pi \eta r v,$$

d'où :
$$N_A 6 \pi \eta r = a = \frac{RT}{D} \Rightarrow D = \frac{kT}{6 \pi \eta r}.$$

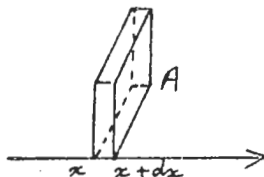
c) Quelle que soit la nature des forces (que l'espèce ionique se déplace sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique ou sous l'influence d'un champ électrique E), si celles-ci sont égales, la vitesse de l'ion sera la même :

$$zeE = \frac{1}{N_A} \frac{\partial \mu}{\partial x} \Rightarrow \frac{1}{N_A} \frac{RT}{D} v = zeE;$$

si u est la mobilité de l'ion, $v = uE$, donc $\frac{RT}{N_A D} u = ze$.

Avec $u = \frac{\lambda}{zF}$, on obtient $RT\lambda = z^2 F^2 D$ d'où $\lambda = \frac{z^2 F^2}{RT} D$.

1.2. Deuxième loi de Fick [1].



— La quantité de matière entrant en x par la face d'aire A pendant l'intervalle de temps dt est $-A \cdot dt \cdot J(x, t)$.

— Pour la face située en $x + dx$: $+A \cdot dt \cdot J(x + dx, t)$.

— Pour les autres faces, les flux sont nuls.

La variation, par unité de temps, de la quantité de matière contenue dans le volume $A \cdot dx$ est donc :

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = A \cdot J(x + dx, t) - A \cdot J(x, t)$$

or :

$$n(x, t) = A \cdot dx \cdot c(x, t) \text{ et } J(x + dx, t) = J(x, t) + \frac{\partial J(x, t)}{\partial x} dx$$

d'où :

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial J(x, t)}{\partial x}.$$

En utilisant la première loi de Fick, on obtient :

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (\text{équation 1}).$$

1.3. Intensité du courant $i(t)$ circulant dans l'électrode.

L'intensité du courant est égale au produit de la charge mise en jeu au cours de leur réduction par le nombre de particules arrivant, par unité de temps, à la surface de l'électrode :

$$i(t) = \nu F A J(0, t)$$

d'où :

$$i(t) = \nu F A D \left[\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0}$$

1.4. Résolution [2].

1.4.1. En utilisant la transformation de Laplace (tableau) :

$$i(s) = \nu F A D \left[\frac{\partial \bar{c}(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0}$$

1.4.2. Le tableau de l'énoncé montre que la transformée de Laplace de l'équation (1) s'écrit :

$$s \cdot \bar{c}(x, s) - c(x, 0) = D \frac{\partial^2 \bar{c}(x, s)}{\partial x^2}.$$

En tenant compte de la condition initiale $c(x, 0) = c^*$:

$$\frac{\partial^2 \bar{c}(x, s)}{\partial x^2} - \frac{s}{D} \bar{c}(x, s) = -\frac{c^*}{D}.$$

Il s'agit d'une équation différentielle en x , du second ordre, linéaire à coefficients constants ; la solution est la somme d'une

solution particulière ($\bar{c} = \frac{c^*}{s}$ « évident ») et de la solution générale de l'équation sans second membre. La caractéristique de

cette dernière est $\rho^2 - \frac{s}{D} = 0$ d'où $\rho = \pm \left(\frac{s}{D} \right)^{1/2}$. Donc

$\bar{c}$ est de la forme :

$\bar{c}(x, s) \dots$

$$\dots = \frac{c^*}{s} + P(s) \exp [-(s/D)^{1/2} \cdot x] + Q(s) \cdot \exp [(s/D)^{1/2} x].$$

En tenant compte de la condition limite : $\lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) = c^*$:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \bar{c}(x, s) = \frac{c^*}{s} \Rightarrow Q(s) = 0$$

d'où : $\bar{c}(x, s) = \frac{c^*}{s} + P(s) \cdot \exp [-(s/D)^{1/2} x].$

2. CHRONOAMPÉROMÉTRIE.

2.1. Equation de Cottrel [2].

Pour $T > 0$, puisque $E \ll E^0$, $c(0, t) = 0$, donc $\bar{c}(0, s) = 0$.

Or, d'après l'expression de $\bar{c}(x, s)$, $\bar{c}(0, s) = \frac{c^*}{s} + P(s)$. Donc

$$P(s) = -\frac{c^*}{s} \quad \text{et} \quad \bar{c}(x, s) = \frac{c^*}{s} - \frac{c^*}{s} \exp[-(s/D)^{1/2} x]$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \bar{c}(x, s)}{\partial x} = \frac{c^*}{s^{1/2} D^{1/2}} \exp[-(s/D)^{1/2} x]$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial \bar{c}(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{c^*}{s^{1/2} D^{1/2}}$$

D'après le résultat du paragraphe 1.4.1., $i(s) = \frac{\nu F A c^* D^{1/2}}{s^{1/2}}$,
d'où :

$$i(t) = \frac{\nu F A c^* D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

2.2. Vérifions que le produit $i t^{1/2}$ est constant [3].

t (s)	60	180	300	420	540	660	780	900
i (μA)	16,8	9,71	7,51	6,35	5,60	5,07	4,66	4,33
$i t^{1/2}$ ($\mu A \cdot s^{1/2}$)	130,1	130,3	130,1	130,1	130,1	130,3	130,1	129,9

L'équation de Cottrel est donc vérifiée; on en déduit la valeur du coefficient de diffusion de l'ion argent en solution aqueuse :

$$D = \left(\frac{i t^{1/2} \pi^{1/2}}{\nu F A c^*} \right)^2 = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

2.3. Pour chaque valeur de c^* , on vérifie que le produit $i t^{1/2}$ est constant, puis on calcule $\frac{i t^{1/2}}{c^*}$ [4]:

c^* (mol. l ⁻¹)	1,5	1,25	1,0	0,75	0,3
$10^3 \cdot i t^{1/2}$ (A. s ^{1/2})	57,4	48,0	35,3	31,6	10,4
$10^6 \cdot \frac{i t^{1/2}}{c^*}$ (A. s ^{1/2} . mol ⁻¹ . m ³)	38,2	38,4	35,3	42,1	34,5

$\frac{i t^{1/2}}{c^*}$ est à peu près constant dans le domaine étudié : la valeur moyenne est $37,7 \cdot 10^{-6} \text{ A. s}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$, d'où :

$$D^{1/2} = \frac{i t^{1/2}}{c^*} \frac{\pi^{1/2}}{\nu F A} \approx 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ m. s}^{-1/2}$$

et : $D \approx 5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

La diffusion des ions argent est beaucoup plus lente dans la zéolithe que dans l'eau.

3. VOLTAMÉTRIE A BALAYAGE LINÉAIRE DE TENSION.

3.1. Le potentiel d'équilibre est donné par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{\nu F} \ln c^*.$$

Pour que l'intensité du courant soit nulle à l'instant initial, il faut que $E_i = E_{eq}$.

La relation de Nernst s'écrit : $E = E^0 + \frac{RT}{\nu F} \ln c(0, t)$; or :

$$E = E_i - \alpha t \Rightarrow E^0 + \frac{RT}{\nu F} \ln c(0, t) = E_i - \alpha t = E^0 + \frac{RT}{\nu F} \ln c^* - \alpha t$$

d'où : avec $\sigma = \frac{\alpha \nu F}{RT}$, $c(0, t) = c^* \exp[-\sigma t]$.

3.2. Détermination de l'intensité $i(t)$ [5].

3.2.1. La transformée de Laplace de $\exp[-\sigma t]$ est

$$\frac{1}{s + \sigma}, \text{ donc } \bar{c}(0, s) = \frac{c^*}{s + \sigma}.$$

D'après le résultat du paragraphe 1.4.2., $\bar{c}(0, s) = \frac{c^*}{s} + P(s)$,

donc : $P(s) = -\frac{c^* \sigma}{s(s + \sigma)}$.

3.2.2.

$$\begin{aligned} \bar{c}(x, s) &= \frac{c^*}{s} - \frac{c^* \sigma}{s(s + \sigma)} \exp[-(s/D)^{1/2} x] \\ \Rightarrow \frac{\partial \bar{c}(x, s)}{\partial x} &= \frac{c^* \sigma}{D^{1/2} s^{1/2} (s + \sigma)} \exp[-(s/D)^{1/2} x] \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial \bar{c}(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{c^* \sigma}{D^{1/2} s^{1/2} (s + \sigma)} = \frac{2 c^* \sigma^{1/2}}{\pi^{1/2} D^{1/2}} \cdot \frac{\sigma^{1/2} \pi^{1/2}}{2 s^{1/2} (s + \sigma)}.$$

On reconnaît dans cette expression la transformée de Laplace de la fonction $\phi [(\sigma t)^{1/2}]$, et l'on déduit :

$$\left[\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{2 c^* \sigma^{1/2}}{\pi^{1/2} D^{1/2}} \phi [(\sigma t)^{1/2}].$$

3.2.3. De l'expression précédente et du résultat du paragraphe 1.3., on déduit l'expression de l'intensité :

$$i(t) = \nu F A D \left[\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{2 \nu F A D^{1/2} c^* \sigma^{1/2}}{\pi^{1/2}} \phi [(\sigma t)^{1/2}].$$

En développant $\sigma = \frac{\alpha \nu F}{RT}$, on obtient la relation :

$$i(t) = \frac{2 \nu^{3/2} F^{3/2} A c^* D^{1/2} \alpha^{1/2}}{\pi^{1/2} R^{1/2} T^{1/2}} \phi [(\sigma t)^{1/2}].$$

3.2.4. Pour obtenir l'allure de la courbe représentant l'intensité en fonction du potentiel (voltammogramme), il suffit de calculer les valeurs de $E_i - E$ associées à chaque valeur de σt :

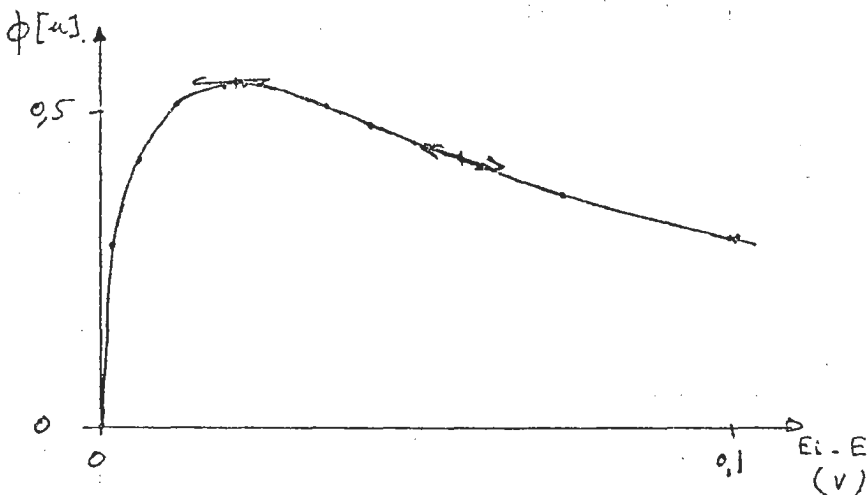
$$E_i - E = \alpha t = \frac{RT}{\nu F} \sigma t.$$

En posant $u = (\sigma t)^{1/2}$, on représente $\phi(u)$ en fonction de $\frac{RT}{F} u^2$. Le tableau de l'énoncé permet de déterminer quelques points de cette courbe [6] :

$u = (\sigma t)^{1/2}$	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
$\phi [u]$	0	0,099	0,283	0,424	0,510	0,541
$10^3 \frac{RT}{F} u^2$	0	$2 \cdot 10^{-2}$	2	6	12	20

$u = (\sigma t)^{1/2}$	0,95	1,2	1,3	1,5	1,7	2
$\phi [u]$	0,541	0,507	0,483	0,428	0,372	0,301
$10^3 \frac{RT}{F} u^2$	23	36	43	57	73	101

D'où l'allure de la courbe :



Remarque.

Cette courbe présente un point d'inflexion de coordonnées correspondant à $u = 1,502$, $\phi[u] = 0,428$.

3.2.5. Lorsque l'intensité du courant est maximum :

$$E_p = E_i - \frac{RT}{\nu F} \sigma t \quad \text{avec} \quad (\sigma t)^{1/2} = 0,9241$$

d'où :

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{\nu F} \ln c^* - \frac{RT}{\nu F} (0,9241)^2.$$

En exprimant le potentiel en volts :

$$E_p = E^0 + \frac{0,0581}{\nu} \log c^* - \frac{0,0216}{\nu}.$$

On constate que E_p est indépendant de la vitesse α de balayage du potentiel.

Par contre, le potentiel de pic est fonction de c^* ; E_p doit varier linéairement $\left(\text{pente } \frac{0,058}{\nu} \right)$ avec $\lg c^*$:

$$i_p = \frac{2 \cdot F^{3/2} \cdot 0,541 \cdot \nu^{3/2} \cdot A \cdot c^* \cdot D^{1/2} \cdot \alpha^{1/2}}{\pi^{1/2} \cdot R^{1/2} \cdot T^{1/2}}$$

d'où, à 293 K, l'intensité étant exprimée en ampères :

$$i_p = 3,71 \cdot 10^5 \nu^{3/2} \cdot A \cdot c^* \cdot D^{1/2} \cdot \alpha^{1/2}.$$

3.3. Application à la détermination du coefficient de diffusion des ions argent dans une zéolithe.

3.3.1. Le résultat précédent indique que le rapport i_p/c^* doit être constant [4] :

c^* (mol. l ⁻¹)	0,5	0,75	1,0	1,25
i_p (mA)	3,7	5,4	8,0	10
$10^6 \cdot i_p/c^*$ (A mol ⁻¹ . m ³)	7,4	7,2	8,0	8,0

ce qui est approximativement vérifié.

3.3.2. Pour une valeur de c^* donnée, le produit $i_p \cdot \alpha^{1/2}$ doit être constant [4] :

α (mV. s ⁻¹)	1,67	2,17	3,22	4,70	6,53
i_p (mA)	3,6	4,6	6,0	6,3	7,5
$10^2 \cdot i_p \cdot \alpha^{-1/2}$ (A. V ^{-1/2} . s ^{1/2})	8,8	9,9	10,6	9,2	9,3

ce qui est à peu près le cas.

On peut ainsi déterminer D :

$$D^{1/2} = \frac{i_p \alpha^{-1/2}}{3,71 \cdot 10^5 \cdot A \cdot c^*} \approx 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ m. s}^{-1/2}$$

d'où : $D \approx 3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2. \text{s}^{-1}.$

La valeur du coefficient de diffusion des ions argent dans la zéolithe déterminée par voltammétrie est bien voisine de celle déterminée par chronoampérométrie.

La principale source d'imprécision dans les résultats est la détermination (et la reproductibilité) de l'aire A de contact entre les grains de zéolithe et de carbone.

BIBLIOGRAPHIE DU PARAGRAPHE B

- [1] P.-W. ATKINS. — *Physical chemistry*, Oxford University Press, 1982 (1).
 - [2] A.-J. BARD and L.-R. FAULKNER. — *Electrochemical methods Fundamental and applications*, Wiley, New York, 1980 (traduction française éditée par Masson).
 - [3] R.-N. ADAMS. — *Electrochemistry at solid electrodes*, Marcel Dekker, New York, 1969.
 - [4] J.-P. PEIRERA-RAMOS. — Thèse de 3^e cycle, Paris VI, 1982.
 - [5] T. BERZINS and P. DELAHAY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 555 (1953).
 - [6] Les valeurs de la fonction ϕ sont extraites de W.-L. MILLER and A.-R. GORDON. — *J. Phys. Chem.*, 35, 2785-2884, 1931.
-

(1) N.D.L.R. — Cet ouvrage a été traduit en français aux éditions « Technique et Documentation - Lavoisier » et « Vuibert ».

C. SPECTRES ELECTRONIQUES DES METAUX DE TRANSITION

1. SPECTROSCOPIE ATOMIQUE.

1.1. Attraction coulombienne > répulsions interélectroniques > couplage spin orbite.

1.2. a) Interaction entre le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin : $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

Chaque niveau d'énergie ou terme, caractérisé par son moment cinétique orbital L et son moment cinétique de spin S est divisé en multiplets caractérisés par J . J varie entre $L-S$ et $L+S$.

$$b) \left. \begin{matrix} d^1 \\ d^9 \end{matrix} \right\} \text{terme } {}^2D.$$

c) Règles de Hund. Pour une configuration donnée :

— les termes les plus stables sont ceux qui ont la multiplicité maximum ;

— pour une même multiplicité, la plus grande valeur de L correspond au niveau le plus stable :

$$\text{multiplicité} = (2L + 1)(2S + 1)$$

$${}^3F \text{ (multiplicité} = 3(2 \times 3 + 1) = 21).$$

d) $d^2 = 2e^-$ $d^8 = 2 \text{ trous} +$ donc répulsions interélectroniques identiques.

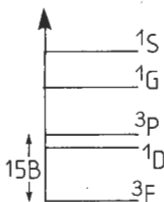


Fig. 1

1.3. a) Pour un ion d^2 $J = 2, 3, 4$ le niveau 3F est divisé en 3 sous-niveaux.

$$b) \quad \Delta E_{23} = 3\lambda \quad \Delta E_{34} = 4\lambda.$$

On doit avoir : $\sum_{J=2}^{J=4} (2J + 1) W_J = 0$, donc, si x est l'énergie

du niveau fondamental :

$$5x + 7(x + 3\lambda) + 9(x + 7\lambda) = 0 \quad -4\lambda = x.$$

Pour un ion d^2 $\lambda > 0$: ion d^8 2 trous +, $\lambda < 0$:

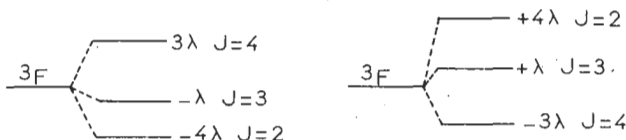


Fig. 2

2.

2.1. Champ cristallin fort supérieur aux répulsions interélectroniques ; champ cristallin faible : inférieur aux répulsions interélectroniques mais supérieur au couplage spin-orbite.

2.2.1. Terme fondamental d'un ion $d^1 = {}^2D$. Ce terme se transforme dans l'influence du champ cristallin comme les orbitales d . $Dq' \approx 4/9 Dq$.

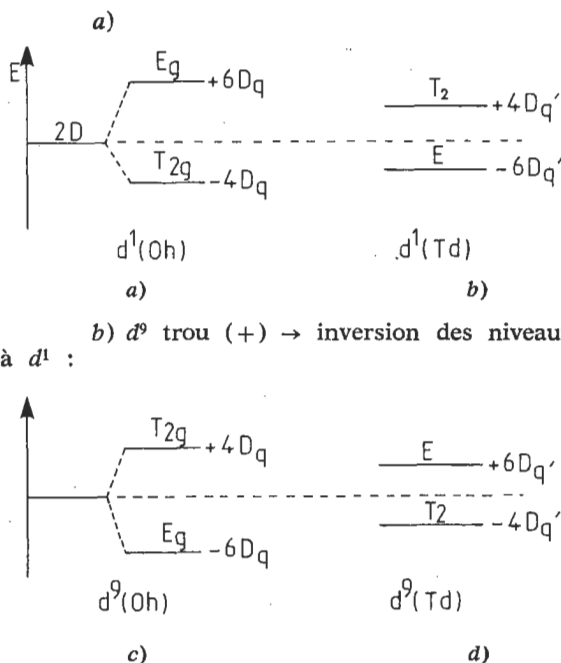


Fig. 3

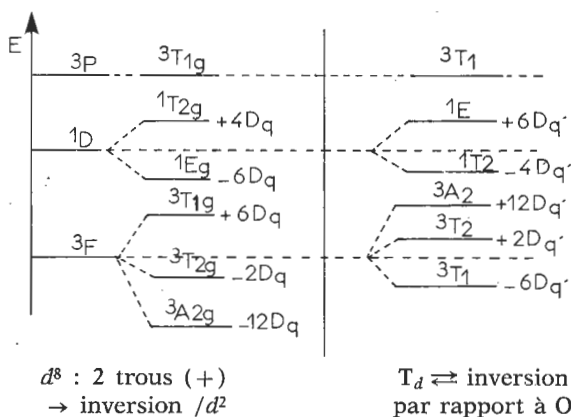
2.2.2. O_h T_d 

Fig. 4

- 2.2.3. a) $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ axe de symétrie principal d'ordre } 4 C_4 \\ 4 \text{ axes de symétrie } (\perp \text{ à } C_4) \text{ d'ordre } 2 C_2 \\ 1 \text{ plan de symétrie } (\perp \text{ à } C_4) \sigma. \end{array} \right.$

Opérations de symétrie :

$$E, 2 C_4, C_2, 2 C'_2, 2 C''_2$$

 C'_2 et C''_2 sont $\perp$ à C_4 .

b) Noyau au centre de l'octaèdre.

Pour établir la table de caractères, on compte +1 si l'orbitale se transforme en elle-même en gardant le signe de ses lobes, -1 si elle change le signe de ses lobes.

Si l'orbitale se transforme en une autre orbitale du groupe, on prend la paire d'orbitales concernées comme unité et on examine les transformations de cette paire dans les opérations de symétrie du groupe D_{4h} .

Par exemple, les orbitales xz et yz se transforment l'une dans l'autre dans les opérations de symétrie du groupe D_{4h} comme la représentation E_g et une matrice 2×2 est nécessaire pour décrire l'opération :

$$E \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dxz \\ dyz \end{pmatrix} \text{ caractère } 2$$

$$\begin{array}{ll}
 C_2 & \begin{array}{l} dxz \rightarrow -dxz \\ dyz \rightarrow -dyz \end{array} \text{ donc } \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dxz \\ dyz \end{pmatrix} \text{ caractère } -2 \\
 2 C'_2 & \begin{array}{l} dxz \rightarrow dxz \\ dyz \rightarrow -dyz \end{array} \text{ donc } \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dxz \\ dyz \end{pmatrix} \text{ caractère } 0 \\
 C_4 & \begin{array}{l} dxz \rightarrow -dyz \\ dyz \rightarrow -dxz \end{array} \text{ donc } \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dxz \\ dyz \end{pmatrix} \text{ caractère } 0
 \end{array}$$

On appelle A la représentation si le caractère est égal à 1 dans la classe de l'axe principal de rotation C_4 , B si elle a le caractère -1 .

On met l'indice 1 si la représentation est symétrique (caractère 1) par rapport à l'axe C'_2 perpendiculaire à l'axe de symétrie principal C_4 .

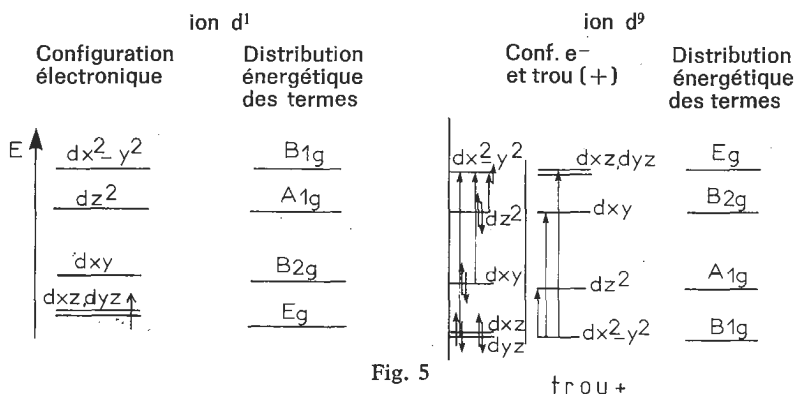
On met l'indice 2 si la représentation est antisymétrique (-1) par rapport à cet axe.

On met l'indice g si la représentation est symétrique par rapport au centre d'inversion.

Les représentations bidimensionnelles sont appelées E. On en déduit la table de caractères :

Représentations	Orbitales	E	$2 C_4$	C_2	$2 C'_2$	$2 C''_2$
A_{1g}	dz^2	1	1	1	1	1
B_{1g}	dx^2-y^2	1	-1	1	1	-1
B_{2g}	dxy	1	-1	1	-1	1
E_g	dxz, dyz^2	2	0	-2	0	0

c) Champ cristallin de symétrie D_{4h} (octèdre allongé le long de l'axe z) :



2.2.4. a) $1 C_3, 3 C_2, 1 \sigma$. Opérations de symétrie E, $2 C_3, 3 C_2, 6 h$.

b)

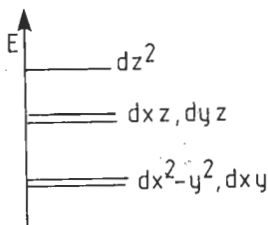


Fig. 6

c)

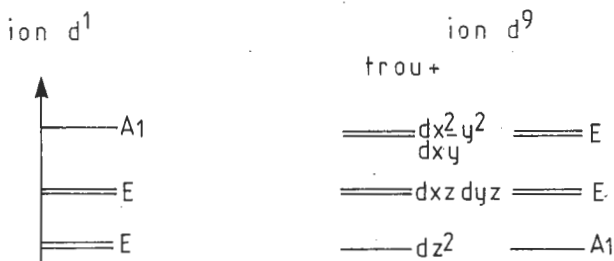


Fig. 7

2.2.5. a) $\text{Log } I_0/I = \epsilon c l \quad \epsilon \text{ mol}^{-1} \text{l cm}^{-1}$.

b) $\Delta L = \pm 1 \quad \Delta S = 0$.

c)

- couplage transition vibrationnelle - transition électronique (couplage vibronique),
- molécule sans centre d'inversion,
- distorsion éliminant l'existence d'un centre de symétrie.

d) Les transitions correspondant à $\Delta S = 0$:

ion d^2 niveau fondamental ${}^3T_{1g}$ dans O_h :

$$O_h \left\{ \begin{array}{l} {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g} \\ {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g} \\ {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P) \end{array} \right.$$

— 3 bandes déshydratation partielle $\leftrightarrow$ déformation tétra-gonale de $O_h \rightarrow D_{4h}$.

— Coordination du cuivre dans les zéolites anhydres :

2 bandes $\rightarrow D_{3h}$

$\lambda = 926 \text{ nm} \leftrightarrow A_1 \leftrightarrow E'$

$\lambda = 690 \text{ nm} \leftrightarrow A_1 \leftrightarrow E''$.

On peut en déduire une diminution de la coordination du Cu^{II} de 6 à 4.

d) 3 raies $\leftrightarrow$ symétrie O_h ou T_d . ε faible, donc symétrie O_h .

$\lambda_1 = 1176 \text{ nm} \quad {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$

$\lambda_2 = 741 \text{ nm} \quad {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$

$\lambda_3 = 395 \text{ nm} \quad {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$.

$$h\nu_1 = 10 \text{ Dq} \quad 10 \text{ Dq} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{1176 \cdot 10^{-9}} = \underline{16 \cdot 10^{-20} \text{ J}}$$

$$h\nu_3 = 15 \text{ B} + 12 \text{ Dq} = 50 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$B = \left(\frac{50,3 - 19,2}{15} \right) 10^{-20}$$

$$\underline{B = 2 \cdot 07 \cdot 10^{-20} \text{ J.}}$$

e) 3 bandes T_d ou O_h .

Dans les 2 cas $h\nu_2 = \frac{hc}{\lambda_2} = 18 \text{ Dq}$ ou $18 \text{ Dq}' = 34,8 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
pour NH_3 .

$$\text{Dans symétrie } O_h \quad \frac{hc}{\lambda_1} = 10 \text{ Dq} = 19 \cdot 10^{-20} \text{ J.}$$

Dans symétrie $T_d \quad \frac{hc}{\lambda} 8 \text{ Dq} = 15,2 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, or $\frac{hc}{\lambda_1}$ expérimental = $21,4 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ donc $Ni(NH_3)_6^{2+}$.

$$\frac{hc}{\nu_3} = (15 \text{ B} + 12 \text{ Dq}) = (22,8 + 31 \cdot 05) 10^{-20} = 53,85 \cdot 10^{-20} \text{ J.}$$

$$\underline{\lambda_3 = 369 \text{ nm.}}$$

$\lambda_1 \leftrightarrow \text{IR}$

$\lambda_2 \leftrightarrow \text{vert} + \text{jaune}$

$\lambda_3 \leftrightarrow \text{UV}$,

donc laisse passer rouge + bleu : coloration violette.

f) 3 bandes ; fort coefficient d'extinction molaire, donc symétrie T_d NiCl_4^- .

$$2\,500\text{ nm} = {}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2,$$

$$1\,282\text{ nm} = {}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2,$$

$$667\text{ nm} = {}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(P).$$

$$\frac{hc}{\lambda_1} = 8 Dq' \quad 8 Dq' = 7,9 \cdot 10^{-20} \text{ J}.$$

$$\frac{hc}{\lambda_3} = 15 B + 6 Dq' = 29,8 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$B = \left(\frac{29,8 - 5,9}{15} \right) 10^{-20} = 1,59 \cdot 10^{-20} \text{ J}.$$

$B \searrow$ ceci correspond à une diminution des répulsions inter-électroniques qui peut s'expliquer par la diminution de la coordination et par la pénétration des orbitales des ligands c'est-à-dire l'augmentation du caractère covalent de la liaison métal-ligand.

2.3.

2.3.1.

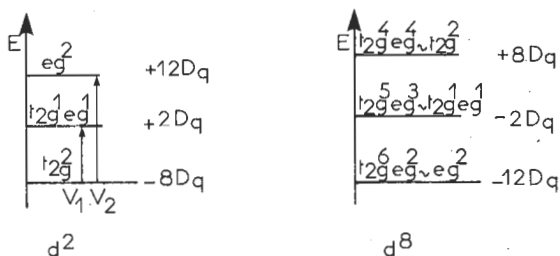


Fig. 9

$$2.3.2. \nu_1 = 10 Dq$$

$$\nu_2 = 20 Dq.$$

3.

3.1.

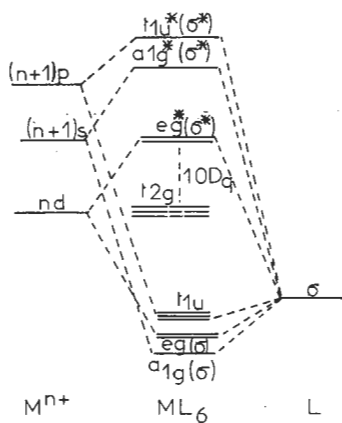


Fig. 10

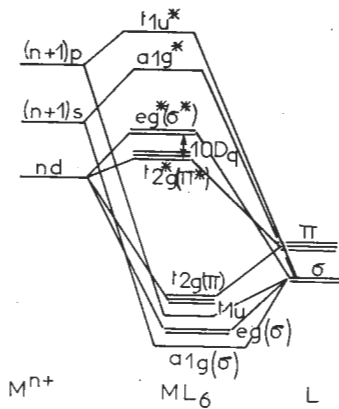
3.2. a) Ligands π donneurs.

Fig. 11

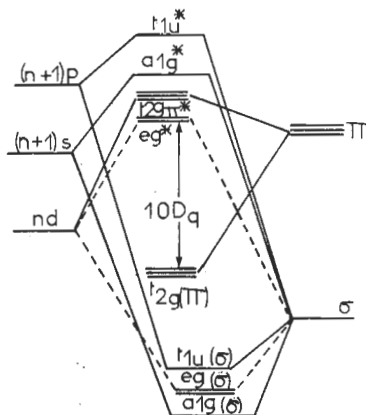
b) Ligands π accepteurs.

Fig. 12

3.3. Ligands π donneurs :

$$d \rightarrow d \quad t_{2g}^* \rightarrow e_g^*$$

$$L \rightarrow M \quad t_{2g}(\pi) \rightarrow t_{2g}^*(\pi^*)$$

Ligands π accepteurs :

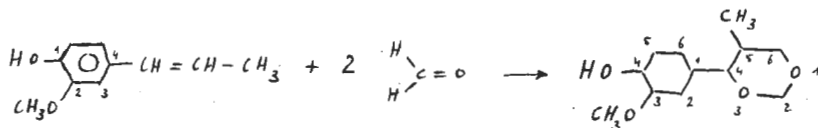
$$d \rightarrow d \quad t_{2g}(\pi) \rightarrow e_g^*(\sigma^*)$$

$$M \rightarrow L \quad t_{2g} \pi \rightarrow t_{2g}^*(\pi^*)$$

D. EXEMPLES D'APPLICATIONS CATALYTIQUES DES ZEOLITHES ACIDES

1. SYNTHÈSE D'UN DIOXANNE-1,3 SUBSTITUÉ.

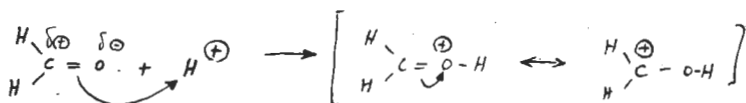
1.1. Equation :



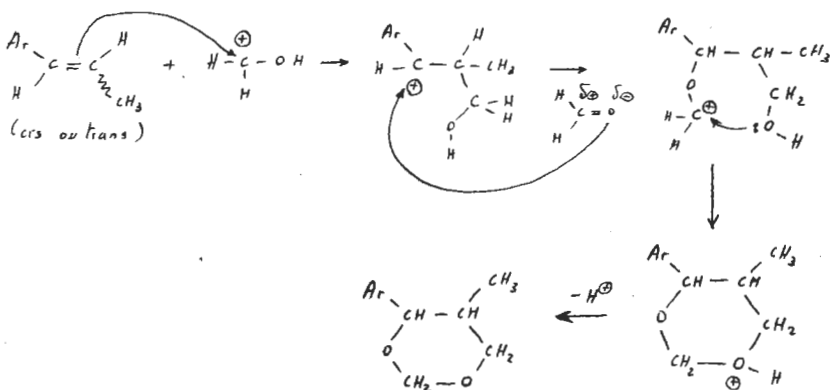
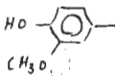
méthoxy-2 (propène-1 yl)-4 phénol

(hydroxy-4 méthoxy-3 phényl)-4
méthyl-5 dioxanne-1,3

Mécanisme :

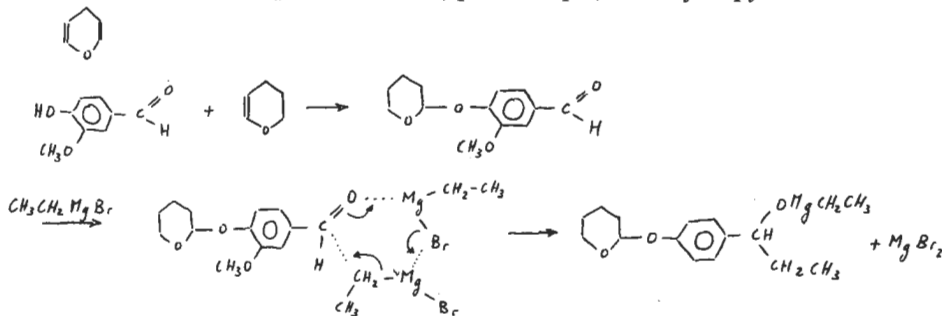


En notant Ar le groupe :

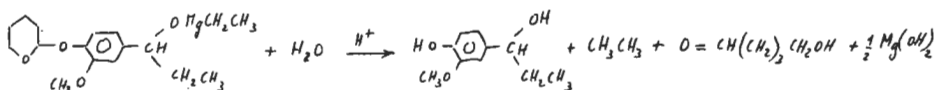


1.2. a) On peut faire agir le bromure d'éthylmagnésium, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$. Mais le composé organomagnésien réagit sur le groupe hydroxyle du substrat. Cette réaction risque de rendre

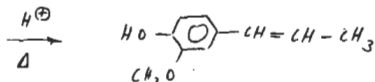
difficile la réaction sur le groupe carbonyle ou simplement de consommer une quantité correspondante du réactif. Il est alors préférable de protéger le groupe hydroxyle, par exemple par formation d'éther-oxyde, par action, par exemple, du dihydropyrane :



Par hydrolyse acide, il y a passage à l'alcool et régénération du groupe hydroxyle lié au noyau benzénique :

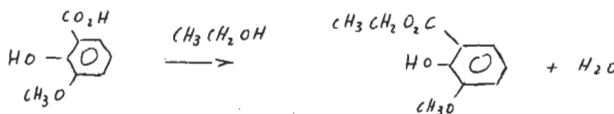


Cet alcool se déshydrate facilement en donnant une double liaison conjuguée avec le noyau benzénique :

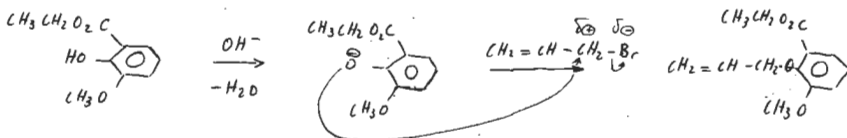


On peut aussi envisager d'utiliser une réaction de Wittig.

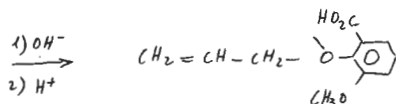
1.2. b) Protection du groupe carboxyle par estérification :



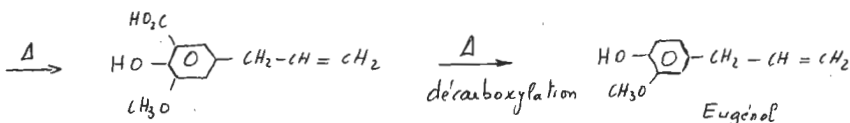
Formation de l'ion phénate et substitution nucléophile sur le bromure d'allyle :



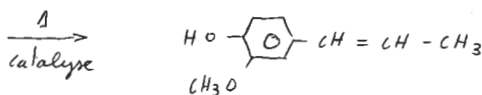
Retour au groupe carboxyle par saponification et passage en milieu acide :



Par transposition de Claisen en position para, les positions ortho étant occupées :



On obtient l'iso-Eugénol par isomérisation en chauffant, avec catalyse acide ou par l'hydroxyde de potassium dans l'éthanol.



2. DÉSHYDRATATION DU PROPANOL-2 SUR ZÉOLITHE X.

La vitesse de formation de l'éther-oxyde est :

$$v_e = k_4 [\text{III}],$$

celle de formation de l'alcène est : $v_p = k_2 [\text{II}]$.

L'hypothèse de l'état quasi-stationnaire appliqué aux intermédiaires (II) et (III) se traduit par :

$$\frac{d[\text{II}]}{dt} = k_1 [\text{I}] - k_2 [\text{II}] - k_3 [\text{I}] [\text{II}] = 0$$

$$\frac{d[\text{III}]}{dt} = k_3 [\text{I}] [\text{II}] - k_4 [\text{III}] = 0.$$

D'où :

$$[\text{III}] = \frac{k_3 [\text{I}] [\text{II}]}{k_4} \quad \text{et} \quad [\text{II}] = \frac{k_1 [\text{I}]}{k_2 + k_3 [\text{I}]}$$

$$v_p = \frac{k_2 k_1 K P_i^a c_{\text{OH}}}{k_2 + k_3 K P_i^a c_{\text{OH}}}$$

et :

$$v_e = \frac{k_4 k_3 [I] [II]}{k_4} = k_3 [I] [II] \dots$$

$$\dots = \frac{k_1 k_3 [I]^2}{k_2 + k_3 [I]} = \frac{k_1 k_3 K^2 P_i^{2a} c_{OH}^2}{k_2 + k_3 K P_i^a c_{OH}}$$

$$\frac{v_p}{v_e} = \frac{k_3 K P_i^a c_{OH}}{k_2}$$

Si : $v_p \gg v_e \Rightarrow k_3 K P_i^a c_{OH} \gg k_2$.

D'où :

$$v_p \approx k_1 K P_i^a c_{OH} \quad \text{et} \quad v_e \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} K^2 P_i^{2a} c_{OH}^2.$$

L'hypothèse $v_p \gg v_e$ permet de retrouver les lois expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

- *Journal of Chemical education*. Volume 59, Number 8, August 1982, p. 704-705 et p. 700-701.
- ALLINGER, CAVA,... — *Chimie organique*. Ediscience, Mc Graw-Hill.
- CAREY and SUNDBERG. — *Advanced Organic Chemistry*. Plenum Press, New York.
- Gentry RUDHAM. — *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1974, 70, 168.
- N. GUYEN VAN TRONG. — *Les règles de Woodward-Hoffmann*. Ediscience.

M^{me} D. OLIVIER,
MM. C. MESNIL, R. PRUNET, J. SARRAZZIN.

Agrégation

SESSION DE 1983

Option physique appliquée

Epreuve C

PROBLEME D'ELECTRICITE, D'ELECTRONIQUE, D'ELECTROTECHNIQUE ET D'AUTOMATIQUE

(Durée : 6 heures)

AVERTISSEMENTS

Le problème se décompose en trois parties. La première partie réintroduit toutes les notions fondamentales nécessaires à cette étude des systèmes échantillonnés. Lisez-la donc soigneusement jusqu'au bout. Les deux dernières parties sont indépendantes même au niveau de leurs sous-parties A, B, C, etc.

Les notations rappelées en annexe sont impératives.

On ne s'étonnera pas si les résultats des calculs numériques fournis dans le texte diffèrent légèrement de ceux que vous obtenez, ceci serait dû à la sensibilité du calcul aux nombres de chiffres significatifs employés.

Enfin, souvenez-vous que plus un énoncé est long, plus vous y êtes guidés.

I. FILTRAGE TEMPOREL

Soit un système électronique analogique idéal tel que sa tension de sortie soit reliée à sa tension d'entrée *réelle* par la relation :

$$y_a(t) = x_a(t - T_e).$$

On appellera ce système une ligne analogique de retard T_e .

Considérons le montage de la fig. 1 composé d'une telle ligne et d'un sommateur parfait.

I.1. Que vaut $s_a(t)$ en fonction du signal d'entrée ?

I.2. Soit $H_o(j\Omega)$ la fonction de transfert du montage en régime sinusoïdal ($x_a(t) = X \cos(\Omega t)$). Evaluer cette fonction de transfert, esquisser la représentation des variations de son module et de sa phase en fonction de Ω . Quelle est la caractéristique remarquable du comportement de cette phase ?

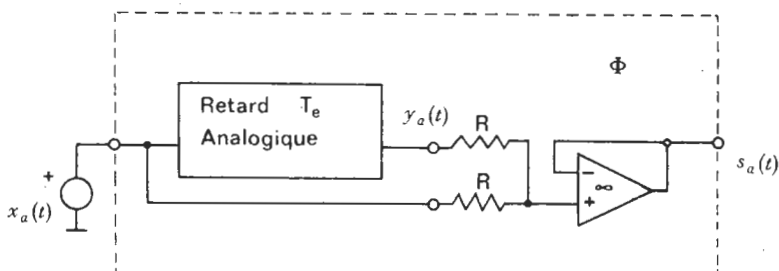


Fig. 1. — Principe d'un filtre temporel analogique.

Interpréter simplement la discontinuité de phase de $+\pi$ lorsque

$$\left(\Omega = \frac{\pi}{T_e} + \frac{2k\pi}{T_e} \right).$$

Quelle est la réponse $s'_a(t)$ au signal :

$$x'_a(t) = X \cos \left[\left(\Omega + \frac{2\pi n}{T_e} \right) t \right].$$

Est-elle identique à $s_a(t)$ globalement ou partiellement ?

Ce système est, en fait, un exemple de *filtre analogique temporel* et l'on peut remarquer que la périodicité d'une fonction de transfert n'est pas l'apanage d'un quelconque échantillonnage, mais provient de la nature temporelle de la combinaison des signaux. L'échantillonnage que nous allons introduire maintenant peut se comparer à un pré-traitement rendant possible l'emploi de méthodes très puissantes de *mémorisation* ou de *combinaison* des signaux.

Soit un échantillonnage réel représenté sur la fig. 2. On dit que l'échantillonneur est fermé ($x_{er}(t) = x_a(t)$) si $\varphi = 1$ (on a donc dans cet exemple $x_{er}(t) = x_a(t)$ pour $t \in [t_0, t_0 + \tau]$).

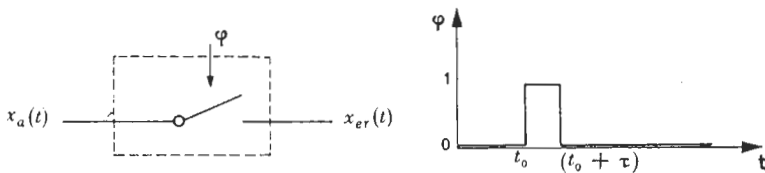


Fig. 2. — Echantillonneur réel.

Si le temps τ est suffisamment petit, $x_{er}(t)$ est constant pour $t \in [t_0, t_0 + \tau]$, soit :

$$x_{er}(t) = x_a(t_0) \quad \text{pour} \quad t \in [t_0, t_0 + \tau].$$

L'énergie (donc l'information) contenue par le signal échantillonné est de la forme $x_a(t_0) \cdot \tau$ pour chaque échantillon. Nous modéliserons

cet échantillonnage « réel » par un échantillonnage « idéal », de même énergie, mais plus facile à manipuler en utilisant le symbolisme de Dirac :

$$x_{ei}(t) = x_a(t_0) \cdot \tau \cdot \delta_a(t - t_0)$$

Pour le reste du problème, nous désignerons $x_{ei}(t)$ sous la forme simplifiée $x_e(t)$.

I.3. Dans le cas d'un échantillonnage périodique aux instants $t = n \cdot T_e$, $n \in \mathbb{N}$; exprimer $x_e(t)$ en fonction de $x_a(t)$ et d'un peigne de Dirac d'expression :

$$d_{T_e}(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta_a(t - n \cdot T_e).$$

I.4. Le spectre de fréquence du signal réel $x_a(t)$ étant supposé connu et limité dans les fréquences positives par Ω_1 (fig. 3), retrouver et esquisser le spectre de fréquence du signal échantillonné. Pour cela, on remarquera que le signal $x_e(t)$ est obtenu par un produit de fonctions du temps et l'on notera que la transformée de Fourier du peigne de Dirac est donnée par :

$$D_{T_e}(j\Omega) = \frac{1}{T_e} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \delta_a \left(j \left(\Omega - \frac{2\pi k}{T_e} \right) \right)$$

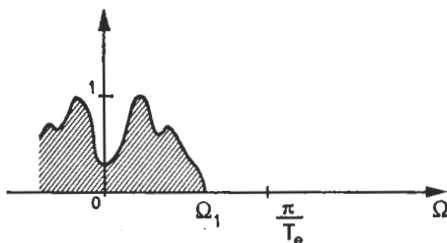


Fig. 3. — Spectre de $x_a(t)$.

Au lieu d'utiliser la représentation temporelle du signal échantillonné, on lui préfère souvent une représentation sous forme de séquences, notées $\{x(n)\}$, où $x(n) = x_a(n \cdot T_e)$ et $n \in \mathbb{N}$. Dans ce formalisme, un filtre temporel peut être considéré comme un système établissant une correspondance entre une séquence d'entrée $\{x(n)\}$ et une séquence de sortie $\{y(n)\}$ avec $\{y(n)\} = \mathcal{C}[\{x(n)\}]$.

Nous nous intéresserons pour le reste du problème aux systèmes linéaires, causaux et indépendants du temps. Dans ce cas :

$$\mathcal{C}[\{\alpha \cdot a(n)\} + \{\beta \cdot b(n)\}] = \alpha \cdot \mathcal{C}[\{a(n)\}] + \beta \cdot \mathcal{C}[\{b(n)\}].$$

On introduit également les séquences particulières suivantes : la séquence impulsion unité $\{\delta(n-k)\}$, n et $k \in \mathbb{N}$

$$\begin{aligned} \delta(n-k) &= 1 & \text{si } n &= k \\ \delta(n-k) &= 0 & \text{si } n &\neq k \end{aligned}$$

la séquence échelon unité $\{u(n-k)\}$, n et $k \in \mathbb{N}$

$$u(n-k) = 1 \quad \text{si} \quad n \geq k$$

$$u(n-k) = 0 \quad \text{si} \quad n < k.$$

On introduit enfin la transformée en z qui, à une séquence $\{x(n)\}$, fait correspondre une fonction de la variable complexe z notée $T_z[\{x(n)\}]$ ou $X(z)$ et définie par :

$$X(z) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x(n) \cdot z^{-n}.$$

I.5. Montrer que la transformée en z est linéaire, c'est-à-dire que :

$$T_z[\alpha \cdot \{a(n)\} + \beta \{b(n)\}] = \alpha \cdot T_z[\{a(n)\}] + \beta \cdot T_z[\{b(n)\}].$$

I.6. Déterminer la transformée en z d'une séquence impulsion unité $\{\delta(n-k)\}$, exprimer alors $x(n)$ sous forme d'une somme faisant intervenir l'impulsion unité. En déduire que :

$$\{x(n)\} = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} x(k) \cdot \{\delta(n-k)\}.$$

I.7. Déterminer la transformée en z d'une séquence échelon unité $\{u(n-k)\}$, puis de la séquence :

$$\{v(n)\} = \{\alpha^n \cdot u(n-k)\}$$

où $\{u(n-k)\}$ désigne encore une séquence échelon unité.

On définit la réponse impulsionnelle pour les systèmes invariants linéaires comme la séquence $\{h(n)\}$ fournie par le système s'il est soumis à la séquence impulsion unité $\{\delta(n)\}$. Si le système est causal, on remarquera que $h(n) = 0 \quad \forall n < 0$.

I.8. En remarquant que $\{h(n)\} = \mathcal{C}[\{\delta(n)\}]$, montrer que pour un système causal et linéaire, la séquence réponse $\{y(n)\}$ d'une entrée $\{x(n)\}$ est de la forme :

$$\{y(n)\} = \left\{ \sum_{k=0}^{+\infty} (h(k) \cdot x(n-k)) \right\}$$

Utiliser cette relation pour calculer la réponse $\{O(n)\}$ à la séquence $\{w(n)\} = \{e^{jn\omega}\}$. Mettre $\{O(n)\}$ sous la forme :

$$\{e^{jn\omega} \cdot H(e^{j\omega})\}.$$

Le terme $H(e^{j\omega})$ s'appelle spectre en fréquence du système échantillonné ou réponse en fréquence. Vérifier qu'il est, en fait, la transformée en z de la séquence $\{h(n)\}$ évaluée pour $z = e^{j\omega}$ et que, dans ce cas, cette transformée en z se réduit à une transformée de Fourier discrète.

I.9. Un signal analogique $x_a(t)$ est échantillonné aux instants :

$$t = n \cdot T_e, (n \in \mathbb{N}).$$

On construit alors la séquence $\{x(n)\}$ telle que $x(n) = x_a(n \cdot T_e)$. Vérifier que le spectre en fréquence de cette séquence peut s'écrire, en fonction du spectre en fréquence du signal initial $X_a(j\Omega)$, sous la forme :

$$(X(z))_{z=e^{j\omega}} = \frac{1}{T_e} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} X_a \left(j \left(\Omega + \frac{2k\pi}{T_e} \right) \right) = X_e(j\Omega) \text{ avec } \Omega = \frac{\omega}{T_e}.$$

Comment peut-on simplifier l'expression, si $x_a(t)$ a un spectre du type de la fig. 3 ? Tracer dans ce cas le module de $X(z)_{z=e^{j\omega}}$ en fonction de ω sur l'intervalle $[-\pi, +\pi]$. Que se passerait-il si Ω_1 était

supérieur à $\frac{\pi}{T_e}$? Expliquer par un dessin.

I.10. Un système à échantillonnage, excité par la séquence $\{x(n)\}$, répond une séquence $\{y(n)\}$, telle que :

$$y(n) = \frac{1}{4} (x(n) + 2x(n-1) + x(n-2)).$$

Le schéma de sa réalisation en fig. 4 fait intervenir des éléments de retard notés (Z^{-1}) , des multiplications par des constantes et des additions. Donner sa séquence réponse impulsionnelle et la transformée en Z de cette réponse. En déduire le spectre en fréquence de cette réponse.

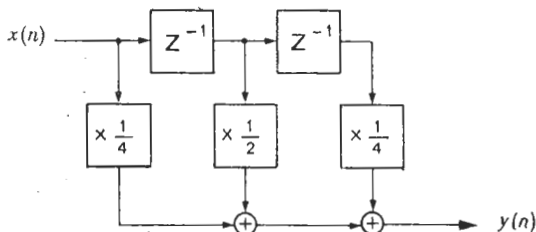


Fig. 4. — Réalisation d'un filtre faisant intervenir des éléments « retard » des multiplications et des additions.

I.11. Recommencer la question I.10 dans le cas où :

$$y(n) = \sum_{k=0}^{+\infty} 2^{-2k} \cdot x(n-k).$$

En déduire un schéma de réalisation très simple, en utilisant le symbolisme de la fig. 4.

II. FILTRES ECHANTILLONNES A REPONSE IMPULSIONNELLE INFINIE

Nous avons pu sentir la correspondance implicite qui existe entre la transformée en z et la transformée de Laplace. Nous allons utiliser cette propriété pour en déduire deux méthodes de synthèse de filtres à échantillonnage à partir de filtres analogiques.

II.A. On rappelle que pour un filtre passe-bas d'ordre N du type Butterworth :

$$|H_a(j\Omega)|^2 = \left[1 + \left(\frac{j\Omega}{j\Omega_c} \right)^{2N} \right]^{-1}$$

et que c'est une forme de filtre « maximalement plat » en dehors de la zone de transition.

II.A.1. Déterminer au mieux N et Ω_c pour que le filtre réponde au gabarit donné par la fig. 5 (c'est-à-dire que la courbe de $|H_a(j\Omega)|$ reste hors de la zone hachurée. On désire de plus que $|H_a(0)| = 1$ (si l'on ne peut faire passer la courbe par les points A et B, on préférera satisfaire à la condition au point A d'abord). En déduire la position des pôles de $H_a(p)$ (bien sûr à partie réelle négative). En déduire l'expression de $H_a(p)$. Sa décomposition en fractions simples est donnée par :

$$\begin{aligned} H_a(p) &= \sum_{k=0}^5 \frac{A_k}{p - p_k} \\ &= \frac{0,14355 - j 0,24862}{T_e \cdot p - (-0,182 - j 0,6792)} + \frac{0,14355 + j 0,24862}{T_e \cdot p - (-0,182 + j 0,6792)} \\ &\quad - \frac{1,07140}{T_e \cdot p - (-0,4972 - j 0,4972)} + \frac{-1,07140}{T_e \cdot p - (-0,4972 + j 0,4972)} \\ &\quad + \frac{0,92791 + j 1,60717}{T_e \cdot p - (-0,6792 - j 0,182)} + \frac{0,92791 - j 1,60717}{T_e \cdot p - (-0,6792 + j 0,182)} \end{aligned}$$

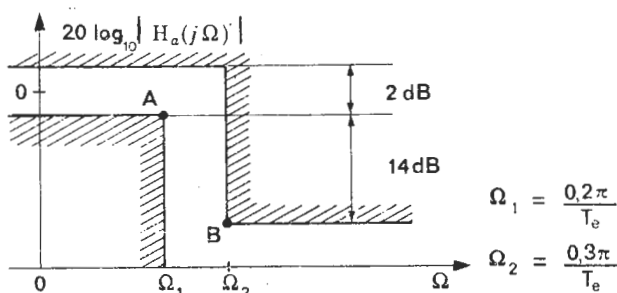


Fig. 5. — Gabarit du filtre analogique.

II.A.2. Montrer sur l'expression littérale, que la réponse impulsionnelle continue peut se mettre sous la forme :

$$h_a(t) = \sum_{k=0}^5 A_k \cdot \exp(p_k \cdot t) \cdot u_a(t)$$

où $u_a(t)$ représente l'échelon unité analogique.

On désire échantillonner cette réponse impulsionnelle à la période T_e et construire le filtre à échantillonnage qui possède cette réponse impulsionnelle. A cause de la correspondance qui existe dans ce cas

entre Ω et ω : $\left(\Omega = \frac{\omega}{T_e} \right)$, le gabarit du filtre échantillonné correspondra donc automatiquement à celui de la fig. 6 avec $\omega_1 = 0,2 \pi$ et $\omega_2 = 0,3 \pi$.

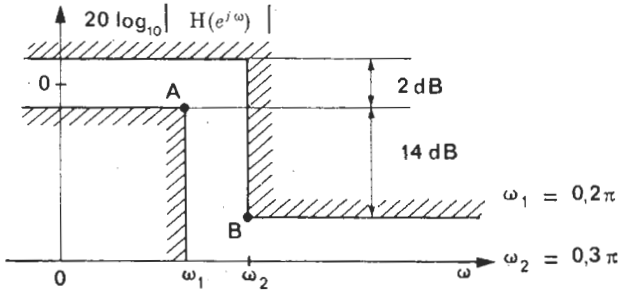


Fig. 6. — Gabarit du filtre à échantillonnage (période d'échantillonnage = T_e).

Evaluer $h(n) = h_a(n \cdot T_e)$. En déduire la transformée en z de cette réponse impulsionnelle sous sa forme littérale ; montrer que tous calculs faits, on arrive à :

$$H(Z) = \frac{1}{T_e} \left[\frac{0,2871 - 0,4466 z^{-1}}{1 - 1,2971 z^{-1} + 0,6949 z^{-2}} + \frac{-2,1428 + 1,1454 z^{-1}}{1 - 1,069 z^{-1} + 0,3699 z^{-2}} + \frac{1,8558 - 0,6304 z^{-1}}{1 - 0,9972 z^{-1} + 0,2570 z^{-2}} \right]$$

évaluer le module de $H(e^{j\omega})$ pour $\omega = \pi$, le résultat est-il significatif ? Comme la fonction en z s'exprime par la somme de 3 termes de même forme, on pourra construire le filtre par mise en parallèle de 3 modules topographiquement identiques. Donner avec le symbolisme de la fig. 4, le schéma d'un de ces modules.

II.B. Une autre méthode de synthèse de filtres à échantillonnage est basée sur la correspondance qui existe entre la transformée en z évaluée sur le cercle de rayon unité du plan complexe, et la trans-

formée de Laplace évaluée sur l'axe imaginaire. Une transformation du plan de Laplace en plan z , qui fait correspondre l'axe imaginaire au cercle unité doit fournir une méthode de synthèse de filtre échantillonné à partir de la fonction de transfert du filtre analogique.

II.B.1. Vérifier que la transformation donnée par le changement de variable : $p = \frac{2}{T_e} \cdot \frac{1 - z^{-1}}{1 + z^{-1}}$ permet cette correspondance.

Bien évidemment, dans ce cas, la relation qui existe entre Ω du plan p et ω du plan z n'est plus linéaire. Trouver cette nouvelle relation. A-t-on toujours le même risque de déformation de la réponse en fréquence par recouvrement des segments de $H_a(j\Omega)$ de longueur $\frac{2\pi}{T_e}$?

II.B.2. Nous voulons par cette transformation dite « bilinéaire », obtenir un filtre échantillonné répondant au gabarit de la fig. 6 en coordonnées ω ($\omega_1 = 0,2 \pi$ et $\omega_2 = 0,3 \pi$), quelles valeurs doit-on alors donner à Ω_1 et Ω_2 ? En déduire les valeurs de N et Ω_c nécessaires à la réalisation du filtre analogique de type Butterworth passe-bas (on préfère passer par le point B si on ne peut passer par A et B à la fois). Evaluer les pôles, en déduire $H_a(p)$ pour ce filtre. Appliquer la transformation bilinéaire et aboutir à la forme suivante :

$$H(z) = \frac{0,000738 (1 + z^{-1})^8}{(1 - 0,9044 z^{-1} + 0,2155 z^{-2}) (1 - 1,0108 z^{-1} + 0,3585 z^{-2}) (1 - 1,2689 z^{-1} + 0,7055 z^{-2})}$$

Quelle est l'atténuation de ce filtre pour $\omega = \pi$?

II.C. Dans le paragraphe précédent, nous avons vu comment une transformation bilinéaire du plan p en plan z fournissait un moyen extrêmement commode pour la synthèse des filtres à échantillonnage. Nous allons voir ici comment des transformations de z en z permettent d'obtenir n'importe quel type de filtre à partir d'un passe-bas donné. Nous partirons d'un filtre très simple donné par :

$$H(Z) = \frac{0,05 (1 - z^{-1})}{1 - 0,9 z^{-1}}$$

II.C.1. Préciser les variations de $(H(z))_{z=e^{j\omega}}$ pour :

$$\omega \in [-\pi, +\pi].$$

II.C.2. Si l'on effectue le changement de variable de z en z avec $z^{-1} = f(z^{-1}) = -z^{-1}$, quelles sont les caractéristiques du filtre obtenu (on remarquera $-1 = e^{j\pi}$ et l'on posera que $z = e^{j\theta}$ sur le cercle de rayon unité).

II.C.3. Même question avec le changement de z en z avec $z^{-1} = -z^{-2}$.

En fait, toute transformation ponctuelle du plan z qui conserve dans sa globalité le cercle de rayon unité, et ne fait pas d'échange

entre les points intérieurs et extérieurs de ce cercle, doit permettre de transformer un filtre à échantillonnage stable et causal, en un autre, également stable et causal.

II.C.4. Montrer que toute transformation du type :

$$z^{-1} = f(z^{-1}) = \pm \prod_{k=1}^N \frac{z^{-1} - \alpha_k}{1 - \alpha_k z^{-1}} \quad (\alpha_k \text{ réel}, |\alpha_k| < 1)$$

conserve le cercle unité et que si $|z^{-1}| < 1$ alors $|z^{-1}| < 1$.

II.C.5. Soit la transformation d'un filtre passe-bas $H(z)$ par la relation $z^{-1} = \frac{z^{-1} - \alpha}{1 - \alpha z^{-1}}$ (α réel, $|\alpha| < 1$) quelle est la nature du

filtre obtenu. Si le premier filtre est caractérisé par sa fréquence de coupure ω_c , quelle est la fréquence de coupure ϑ_c du nouveau filtre

(trouver par exemple une relation entre $\text{tg } \frac{\omega_c}{2}$ et $\text{tg } \frac{\vartheta_c}{2}$). On

applique cette transformation avec $\alpha = -0,5$ au filtre défini au début du paragraphe II.C. Quelle est la fréquence de coupure du nouveau filtre ?

II.D. Les avantages des filtres à échantillonnage sont nombreux, mais ils ont aussi leurs inconvénients ; ainsi les *filtres numériques à échantillonnage* ont totalement résolu le problème de dérive des opérateurs ou des valeurs mémorisées. Après conversion analogique-numérique du signal d'entrée, on dispose de mémoires, d'additionneurs, de multiplieurs, qui peuvent travailler d'une façon aussi exacte que l'on veut et sans dérive, mais sur des formats numériques de longueur finie, donc sur des valeurs tronquées. Nous allons étudier l'effet néfaste de cette troncature d'abord à la conversion numérique du signal d'entrée, puis au niveau des opérateurs de multiplication et enfin au niveau du codage des coefficients. Un signal d'entrée est appliqué à un convertisseur analogique-numérique (de $(b+1)$ bits, y compris le signe) codant en complément à 2, arrondi au plus proche. Le nombre résultant, est interprété, en virgule fixe, normé à 1 ; c'est-à-dire que le bit le moins significatif a pour poids 2^{-b} . De plus, pour la plupart des signaux appliqués, l'erreur de troncature se comporte comme un bruit blanc.

II.D.1. Donner dans ce cas la probabilité $P(e)$ que l'erreur d'arrondi vaille e . En déduire la valeur moyenne M_e et la variance σ_e^2 de cette erreur. Quand le signal d'entrée est assimilable à un bruit gaussien (parole, radar), on caractérise également son amplitude par sa variance σ_x^2 et on évite tout dépassement de capacité du convertisseur,

en limitant σ_x au quart de la pleine échelle $\left(\sigma_x = \frac{1}{4} \right)$. Expri-

mer en dB, le rapport signal-sur-bruit en puissance, maximum, pour le signal discrétisé sur $(b+1)$ bits. Pour atteindre 70 dB, combien faudrait-il de bits ?

Une deuxième opération de troncature se produit si on ne garde que $(b + 1)$ bits après la multiplication en virgule fixe de $(b + 1)$ par $(b + 1)$ bits. Nous allons voir son effet sur un filtre du 2^e ordre à coefficients réels, donné par le schéma de la fig. 7.

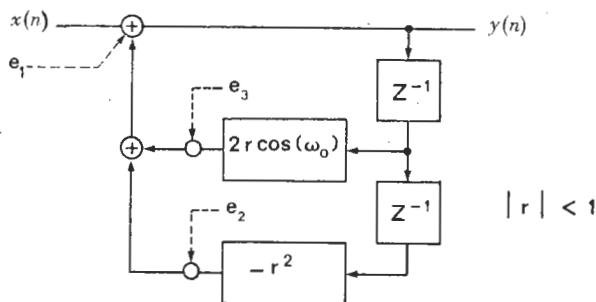


Fig. 7. — Filtre du 2^e ordre. Les erreurs de troncatures sont introduites comme des entrées supplémentaires.

II.D.2. Sans tenir compte des sources de bruit, exprimer $y(n)$ en fonction des $x(n)$ et $y(n-k)$. En déduire $H(z)$ et vérifier que la décomposition en pôles simples est donnée par :

$$H(z) = \frac{e^{j\omega_0}}{2j \sin \omega_0} \left(\frac{1}{1 - r e^{j\omega_0} z^{-1}} \right) - \frac{e^{-j\omega_0}}{2j \sin \omega_0} \left(\frac{1}{1 - r e^{j\omega_0} z^{-1}} \right).$$

En déduire l'expression de $\{h(n)\}$, en exprimant ces fractions simples en puissances croissantes de z^{-1} .

En fait, dans le cas du filtre étudié, et en faisant toujours la supposition que signal et bruits sont blancs en spectre, la contribution de chacune des 4 sources (x , e_1 , e_2 , e_3), au signal de sortie est indépendante des autres et de la forme :

$$\sigma_{si}^2 = \sigma_i^2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |h(n)|^2 \quad \text{avec } i \in \{x, e_1, e_2, e_3\}.$$

On donne : $r = 0,87162$ et $\omega_0 = \frac{\pi}{3}$.

II.D.3. Appliquer cette formule au signal x et, en imposant à sa variance de sortie σ_{sx}^2 d'être telle que σ_{sx} est au maximum égal au quart de la pleine échelle ; en déduire la valeur maximale que l'on peut donner à σ_x . On pourra alors calculer la valeur maximale du rapport signal-sur-bruit, à la sortie, en fonction du nombre de bits $(b + 1)$ de la machine. Apprécier les erreurs de troncature en bits significatifs perdus.

Un dernier type d'erreur est lié au « déplacement » du filtre par la discrétisation des coefficients. Ainsi, si l'on reprend le filtre du 2^e ordre de la question précédente, celui-ci est de la forme :

$$y(z) = \frac{1}{1 + \alpha z^{-1} + \beta z^{-2}}.$$

A cause de la discrétisation des coefficients α et β , on ne peut construire qu'un nombre fini de filtres différents.

II.D.4. Exprimer les relations qui donnent les modules et arguments des pôles en fonction des coefficients α et β . Après avoir remarqué que α pouvait être compris entre $+2$ et -2 alors que β reste limité entre zéro et 1, dire quels sont, dans le plan z , les lieux possibles pour les 2 pôles conjugués, si les coefficients sont codés de façon optimale sur m bits (faire un schéma explicatif). Calculer la position des pôles réalisables les plus proches des pôles théoriques si $m = 8$;

chiffrer le déplacement par une appréciation de $\frac{\Delta r}{r}$ et $\frac{\Delta \omega_0}{\omega_0}$.

On peut préférer coder l'expression de $y(Z)$ sous une autre forme, par exemple :

$$y(z) = \frac{1}{1 + \alpha z^{-1} + \left(\left(\frac{\alpha}{2} \right)^2 + \gamma^2 \right) z^{-2}}.$$

II.D.5. Quelles sont dans ce cas, les positions possibles des pôles (on remarquera que γ reste compris entre 0 et 1 et α entre $+2$ et -2). Apprécier encore $\frac{\Delta r}{r}$ et $\frac{\Delta \omega_0}{\omega_0}$. Le résultat était-il prévisible ?

III. FILTRES ECHANTILLONNES, A REPONSE IMPULSIONNELLE FINIE

Ils constituent une sous-classe très intéressante des filtres temporels, car, s'ils sont plus coûteux en temps et en matériel installé, ils sont beaucoup moins sensibles aux erreurs de troncatures et sont inconditionnellement stables. Nous allons voir, par ailleurs, d'autres propriétés intéressantes.

III.A. Soit un filtre, à réponse impulsionnelle finie ou infinie, mais réelle et symétrique $h(n) = h(-n)$ (bien sûr, ce filtre est non causal).

III.A.1. Donner une expression de sa transformée en z qui tienne compte de cette propriété et, en déduire le comportement de la phase de sa réponse en fréquence. Si le filtre a, de fait, une réponse impulsionnelle finie telle que $h(n) = 0$ si $n \notin [-N, +N]$, on peut décaler cette réponse impulsionnelle et rendre le filtre causal. On a, alors, $(2N+1)$ coefficients non nuls avec $h'(n) = h'(2N-n)$ et $h'(n-N)$. Exprimer la phase et le module du filtre obtenu en fonc-

tion de l'ancien filtre. La propriété mise ainsi en évidence est très intéressante, aussi, dans certains cas de réponse impulsionnelle infinie, on préfère rendre la réponse symétrique, la décaler puis la tronquer par une fonction fenêtre, afin d'obtenir un filtre causal à phase linéaire. Nous allons étudier l'effet de la troncature de la réponse impulsionnelle sur la réponse en fréquence du filtre.

Nous voudrions construire le filtre passe-bas idéal à phase linéaire et coefficients réels, donné par le schéma de la fig. 8.

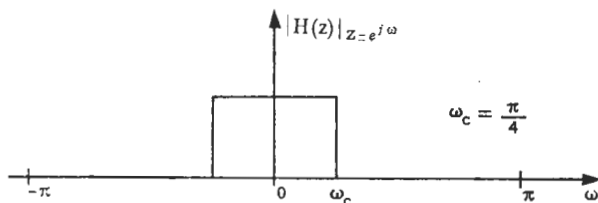


Fig. 8. — Filtre idéal non causal.

III.A.2. Calculer sa réponse impulsionnelle, vérifier qu'elle est infinie et symétrique, donc que le filtre est non causal.

On veut le rendre causal en multipliant sa réponse impulsionnelle par une fenêtre rectangulaire $w(n)$ englobant les $(2N + 1)$ points centraux. Remarquons que ceci correspond, dans l'espace des temps, à la multiplication de la réponse par un créneau de largeur $2N \cdot T_e$ (T_e est la période d'échantillonnage).

III.A.3. Exprimer la réponse en fréquence $(W(z))_{z=e^{j\omega}}$ de cette fonction créneau et écrire alors la réponse en fréquence du filtre tronqué sous la forme d'une intégrale de convolution, de la réponse idéale par cette fonction $(W(z))_{z=e^{j\omega}}$ (on n'évaluera pas cette intégrale).

Nous allons préciser les conséquences physiques de cette formulation.

III.A.4. Relier approximativement la largeur de la transition entre zone passante et zone atténuée de la réponse en fréquence du

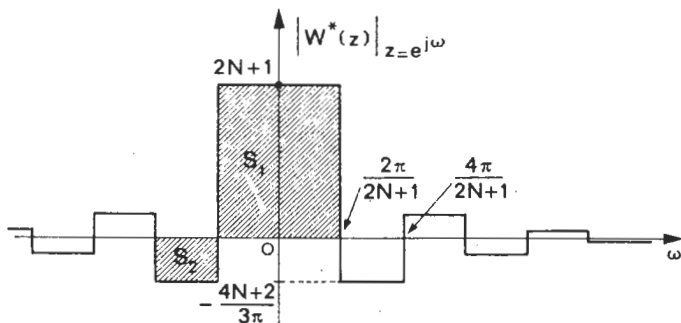


Fig. 9. — Forme approchée de $|W(Z)|_{Z=e^{j\omega}}$.

filtre tronqué, à la forme de $(W(z))_{z=e^{j\omega}}$ (aidez-vous de schémas). Relier également l'amplitude des oscillations de cette réponse, de part et d'autre de la zone de transition, à des grandeurs caractéristiques

de $(W(z))_{z=e^{j\omega}}$. (Evaluer à cet effet, le rapport des surfaces $\frac{S_2}{S_1}$ en

fonction de N , sur la forme simplifiée de $W(z)$ donnée en fig. 9 et analyser son influence sur les oscillations). Vérifier que le rapport de l'amplitude des oscillations à la hauteur totale de la transition est indépendant de N et se situe aux environs de 0,1.

III.B. Influence d'un filtre passe-tout cascadié avec un filtre à réponse impulsionnelle finie.

III.B.1. Soit le filtre :

$$H_{PT}(z) = \frac{z^{-1} - re^{-j\vartheta}}{1 - re^{j\vartheta} z^{-1}} \cdot \frac{z^{-1} - re^{j\vartheta}}{1 - re^{-j\vartheta} z^{-1}}$$

avec : $r = 0,5500$ et $\vartheta = \frac{2\pi}{3}$.

Placez schématiquement ses pôles et zéros, et calculez le module évalué sur le cercle de rayon unité. Quelle conclusion en tirez-vous, si l'on cascade ce filtre en série, avec le filtre à réponse impulsionnelle finie donnée par $H(z)$ (fig. 10) tel que :

$$H(z) = \frac{1}{r^2} (1 - re^{j\vartheta} z^{-1})^2 \cdot (1 - re^{-j\vartheta} z^{-1})^2$$

avec : $r = 0,5500$ et $\vartheta = \frac{2\pi}{3}$.

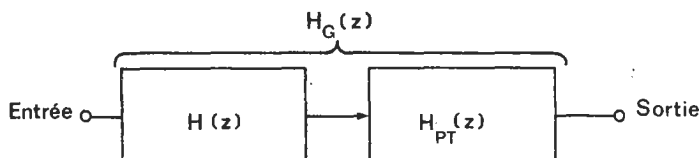
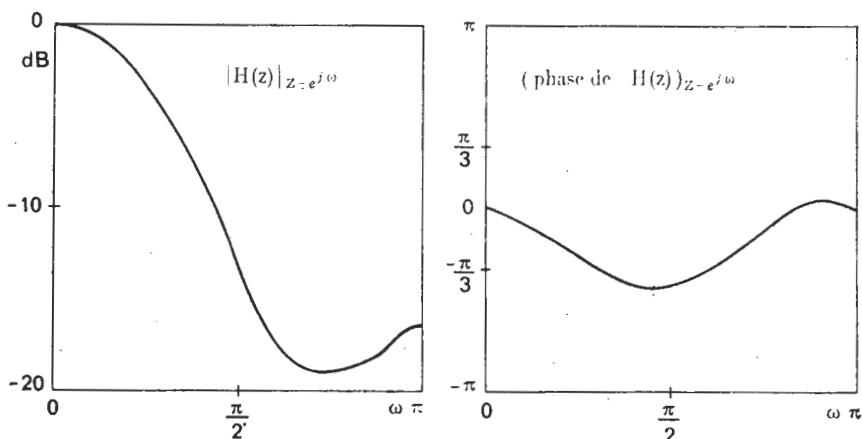


Fig. 10. — Mise en cascade du filtre $H(z)$ et d'un filtre $H_{PT}(z)$.

III.B.2. Placer dans le plan z les zéros de ce filtre $H(z)$. Calculer les différentes valeurs de $h(n)$ non nulles et présenter les résultats sous forme d'un graphique, fonction de n .

III.B.3. Les deux filtres en cascade sont équivalents à un filtre qui a pour transformée en z : $H_G(z)$. Donner son expression et placer ses zéros. Calculer et présenter sa réponse impulsionnelle comme au III.B.2., que constatez-vous et quelle conclusion en tirez-vous pour l'évolution de la phase de $H_G(z)$ quand $z = e^{j\omega}$?

Sur la fig. 11 sont présentés le module et la phase de $(H(z))_{z=e^{j\omega}}$; en déduire graphiquement, le module de $(H_G(z))_{z=e^{j\omega}}$ et la phase de $(H_{PT}(z))_{z=e^{j\omega}}$.

Fig. 11. — Module et phase du filtre $H(Z)$.

III.C. On désire, à partir d'un signal de largeur spectrale $2 \cdot \Delta F$, centré autour de F_c , obtenir deux signaux en quadrature de phase. On va construire pour cela, un filtre à réponse impulsionnelle finie qui va approximer un filtre de Hilbert.

Un filtre de Hilbert est un filtre non causal défini par sa réponse en fréquence. Il relie $y(n)$ à son entrée $x(n)$ par une relation dans l'espace des fréquences :

$$Y(z) = H(z) \cdot X(z) \quad \text{et} \quad (H(z))_{z=e^{j\omega}} = \begin{cases} -j & \text{pour } \omega \in]0, \pi[\\ +j & \text{pour } \omega \in]-\pi, 0[\end{cases}$$

III.C.1. Calculer la réponse impulsionnelle d'un tel filtre, vérifier qu'il est non causal et antisymétrique.

Pour pouvoir le rendre causal, on va tronquer la réponse impulsionnelle et la limiter à, au plus, 7 coefficients non nuls, puis on va décaler de 3 échantillons la réponse obtenue. Donner un schéma de cette réponse impulsionnelle tronquée et écrire la relation de récurrence qui lie $y(n)$ aux $x(n)$ dans ce cas.

III.C.2. Ecrire la transformée en z de ce filtre tronqué et en déduire la réponse en fréquence ; tracer le module et la phase du filtre obtenu entre 0 et π .

III.C.3. Un tel filtre est dessiné sur la fig. 12. Comparer la phase de $y(n)$ et de $w(n)$. Même si la condition de phase est respectée, un tel filtre ne sera utilisable que si $y(n)$ et $w(n)$ restent très voisins en module sur la plage de fréquence utile du signal ($F_c \pm \Delta F$). On dispose d'un coefficient k pour assurer l'égalité, mais il faudra malgré tout, que le module $|H(z)|_{z=e^{j\omega}}$ reste suffisamment constant sur la plage considérée. On place F_c au quart de la fréquence d'échan-

tillonnage et on donne à ΔF la valeur $\frac{F_c}{2}$, préciser la valeur de ω_c

en cordonnée réduite, ainsi que $\Delta\omega$. Exprimer alors la variation maximale du module de $(H(z))_{z=e^{j\omega}}$ en dB sous la forme :

$$\eta = 10 \log_{10} \left| \frac{2 |H_{min}|}{|H_{max}| + |H_{min}|} \right| \text{ sur la plage utile de fréquence.}$$

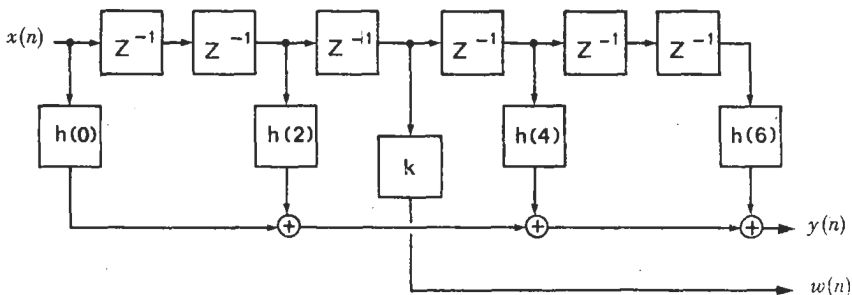


Fig. 12. — Réalisation d'un filtre de Hilbert.

Pour diminuer ces ondulations, nous allons modifier la fenêtre de troncature. Si l'on change la valeur des 2 coefficients extrêmes, de la réponse impulsionnelle tronquée, cela conduira à écrire $|H(z)|_{z=e^{j\omega}}$

sous la forme $\left(\frac{4}{\pi} (\sin \omega + \alpha \sin 3 \omega) \right)$ où α n'a pas la valeur

prévue à la question précédente. En faisant varier α , on espère minimiser le rapport $\eta' = 10 \log_{10} \left(\frac{2 |H_{min}|}{|H_{max}| + |H_{min}|} \right)$ sur la plage de fréquence du signal utile.

III.C.4. Pour ω_0 donné, appartenant à $\left[\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2} \right]$, trouver la

valeur de α qui place un extrémum de $(H(z))_{z=e^{j\omega}}$ en ω_0 . Est-ce un minimum ou un maximum ? Tracer alors en fonction de ω_0 :

$$(H(z))_{z=e^{j\omega_0}}, \quad (H(z))_{z=e^{j\omega_0/2}}, \quad (H(z))_{z=e^{j\omega_0}};$$

en déduire la valeur de α optimum pour η' . Tracer alors $|H(z)|_{z=e^{j\omega}}$ dans ce cas et estimer η' .

III.D. Un moyen très efficace de réalisation des filtres à réponse impulsionnelle finie est donné par les systèmes à transfert de charges (CCD). Ceux-ci fonctionnent naturellement, comme une cascade d'échantillonneurs bloqueurs. Ils permettent donc très simplement, de construire des filtres transverses analogiques dans lesquels il n'y a pas de problème de numérisation ou de troncature. Ils ne sont cependant pas exempts de défauts et nous allons voir comment ces derniers vont également limiter les performances des filtres. Dans un système à transfert de charge, l'information échantillonnée $x(n-k)$ est repré-

sentée par un paquet de charges $q_k(n)$ qui se trouve à l'instant $n \cdot T_e$ sous la k ème cellule du dispositif. Les défauts de ces systèmes sont liés à la dégradation du paquet de charges dans le temps, (par des termes de sources de charges et par des pièges dits « profonds ») et dans les transferts aux voisins (transferts partiels). Nous allons plus précisément étudier l'effet de cette inefficacité de transfert.

On injecte au temps zéro, une impulsion unité, représentée par une charge q au niveau du 1^{er} étage d'une ligne à retard, à transfert de charge (fig. 13) et soit ε la fraction relative de charge laissée en arrière, à chaque transfert, sous chaque cellule.

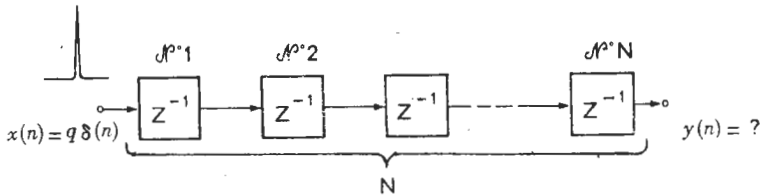


Fig. 13. — Ligne à retard à transfert de charge.

III.D.1. Calculer la réponse à la sortie de N étages cascades en fonction de ε . Pour cela, on écrira le bilan de charge pour la cellule m , dans le transfert de $q_m(n)$ entre les temps nT_e et $(n+1)T_e$; puis par récurrence, on établira que la charge qui sort du dernier étage suit la loi :

$$(1 - \varepsilon) \cdot q_N(N + p) = 0 \quad \text{pour } p < 0$$

$$(1 - \varepsilon) \cdot q_N(N + p) = \frac{(N + p - 1)!}{(N - 1)! p!} \cdot \varepsilon^p (1 - \varepsilon)^N \times q \quad \text{pour } p \text{ entier } \geq 0$$

esquisser l'allure de cette séquence de sortie pour $N = 256$ et $\varepsilon = 4 \cdot 10^{-4}$ puis $\varepsilon = 4 \cdot 10^{-3}$.

III.D.2. A partir du bilan de charge de la cellule m , établir l'équation en Z de ce bilan de charge. Exprimer alors la transformée en Z de la charge qui sort du dernier étage. Montrer que la réponse en fréquence d'une telle ligne à retard sera donnée en module par :

$$\left| H_N(z) \right|_{z=e^{j\omega}}^2 = \left[\frac{1 + \varepsilon^2 - 2\varepsilon \cos \omega}{1 + \varepsilon^2 - 2\varepsilon \cos \omega} \right]^N$$

tracer la variation de $|H_N(z)|_{z=e^{j\omega}}$ pour $\varepsilon = 4 \cdot 10^{-4}$ et $\varepsilon = 4 \cdot 10^{-3}$, qu'en concluez-vous ? Calculer la phase de cette réponse (ne pas la tracer).

Un filtre à transfert de charge peut servir « d'étireur ». Dans ce cas, sa réponse impulsionnelle théorique est donnée par :

$$\{h(n)\} = \left\{ \sum_{m=1}^N \delta(n-m) \right\}$$

III.D.3. Grâce à la question précédente, calculer dans ce cas extrêmement simple, la transformée en z : $H_r(z)$ d'un dispositif à transfert de charge d'efficacité de transfert ε et de N étages. Esquisser son module.

ANNEXE

I. RAPPEL DES PRINCIPALES NOTATIONS

$x_a(t)$	signal d'entrée analogique, fonction du temps.
$x_e(t)$	signal échantillonné $\left\{ \begin{array}{l} (= 0 \text{ sauf pour } t = n \cdot T_e) \\ \left(= x_a(t) \cdot \tau \cdot \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta_a(t - n T_e) \right) \end{array} \right.$
T_e	période d'échantillonnage.
$\frac{1}{T_e}$	fréquence d'échantillonnage.
$\delta_a(u)$	fonction de Dirac ($y(u_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta_a(u - u_0) \cdot y(u) du$).
$u_a(t)$	échelon unité analogique.
$x(n)$	valeur de $x_a(n \cdot T_e)$: $(x(n) = \int_{-\infty}^{+\infty} x_a(t) \delta_a(t - n \cdot T_e) dt \neq x_e(n \cdot T_e)).$
$d_{T_e}(t)$	peigne de Dirac de période T_e ($d_{T_e}(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta_a(t - n T_e)$).
$D_{T_e}(j\Omega)$	transformée de Fourier du peigne de Dirac.
$\{x(n)\}$	séquence d'entrée ($x(n) = x_a(n \cdot T_e)$).
$\{y(n)\}$	séquence de sortie ($\{y(n)\} = \mathcal{C}[\{x(n)\}]$).
$\{\delta(n - k)\}$	séquence impulsion unité.
$\{u(n - k)\}$	séquence échelon unité.
$T_Z[\{x(n)\}] = X(z)$	transformée en z de la fréquence $\{x(n)\}$.
$X(e^{j\omega})$	évaluation de la transformée en z de la séquence $\{x(n)\}$ sur le cercle de rayon unité.
$H(e^{j\omega})$	réponse en fréquence d'un système échantillonné.

$X_a(j\Omega)$	spectre en fréquence d'un signal analogique $x_a(t)$.
$X_e(j\Omega)$	spectre en fréquence d'un signal échantillonné $x_e(t)$.
$H_a(j\Omega)$	réponse en fréquence d'un système analogique.
$h_a(t)$	réponse impulsionnelle d'un système analogique.
$\{h(n)\}$	séquence réponse impulsionnelle d'un système échantillonné.
$P(e)$	probabilité que l'erreur d'arrondi vaille e .
σ_x^2	variance du signal d'entrée.
σ_{sx}^2	contribution du signal d'entrée à la variance de sortie.
σ_{ei}^2	variance d'entrée de la source de bruit i .
σ_{si}^2	contribution, à la variance de sortie, de la source de bruit i .
$q_m(n)$	état de charge de la cellule m à l'instant $n \cdot T_e$.

II. FORMULAIRE

* Série de Fourier (période $\frac{2\pi}{\Omega_0}$)

$$x(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} X(n) \cdot e^{j\Omega_0 n t}$$

$$X(n) = \frac{\Omega_0}{2\pi} \int_{-\pi/\Omega_0}^{+\pi/\Omega_0} x(t) \cdot e^{-j\Omega_0 n t} \cdot dt.$$

* Transformation de Fourier (fonctions apériodiques).

$$x_a(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} X_a(j\Omega) \cdot e^{j\Omega t} \cdot d\Omega$$

$$X_a(j\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} x_a(t) \cdot e^{-j\Omega t} \cdot dt.$$

* Transformation de Fourier discrète.

$$x(n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} X(e^{j\omega}) \cdot e^{jn\omega} d\omega$$

$$X(e^{j\omega}) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x(n) \cdot e^{-jn\omega}.$$

* Transformée en z .

$$T_Z[\{x(n)\}] = X(z) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x(n) \cdot z^{-n}$$

$$T_Z[\{\alpha^{-n} \cdot x(n)\}] = X(\alpha z)$$

$$T_Z[\{x(n-k)\}] = X(z) \cdot z^{-k}.$$

* Théorème de convolution.

Si $a(n) = b(n) \cdot c(n)$:

$$(A(z))_{z=e^{j\omega}} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} B(e^{j\theta}) \cdot C(e^{j(\omega-\theta)}) \cdot d\theta.$$

SOLUTION

PRÉLIMINAIRE

Le problème de la Session 1983 de l'Agrégation de Physique Appliquée est très intéressant. Son énoncé est long, comme le laisse entendre l'avertissement aux candidats, et il est bien évident qu'il ne pouvait être traité en six heures. Pour les professeurs qui désirent faire le point sur les différentes questions touchant au filtrage numérique, par contre, il présente une très bonne variété de situations, intelligemment amenées qui soutiennent en permanence l'intérêt de celui qui les aborde.

Voici une bibliographie sommaire qui permettra à ceux qui le désirent de compléter leurs informations sur ce sujet d'actualité :

- 1) *Le filtrage numérique*, par Yves BERNARD, B.U.P. n° 647 (octobre 1982), page 79.

La bibliographie indiquée page 114 est parfaitement valable, et on peut recommander particulièrement l'ouvrage suivant :

- 2) *Les fiches numériques*, de R. BOÎTE et H. LEICH. Masson, 2^e édition. 1980.
- 3) *Le filtrage et ses applications*, par LA BARRÈRE, KRIEFF et GIMONET. C.E.P.A.D.U.E.S. 1978.
- 4) *Digital Signal Processing* by W.-D. STANLEY. Reston Publishing Company. 1975.
- 5) *Signal Processing* by Mischa SCHWARTZ and L. SHAW. Mc Graw Hill. 1975.
- 6) *Filtres numériques*, par P. FONDANÈCHE et P. GILBERTAS. Masson. 1981.

I. FILTRAGE TEMPOREL

I.1. Si l'impédance du dispositif créant le retard analogique est négligeable devant R, de même que celle de la source fournissant le signal $x_a(t)$, ce qui est implicite dans le texte, alors

$$s_a(t) = \frac{x_a(t) + x_a(t - T_e)}{2}.$$

$$\text{I.2. } H_o(j\Omega) = \frac{1 + e^{-j\Omega T_e}}{2} = e^{-j\Omega T_e/2} \cdot \cos\left(\frac{\Omega T_e}{2}\right)$$

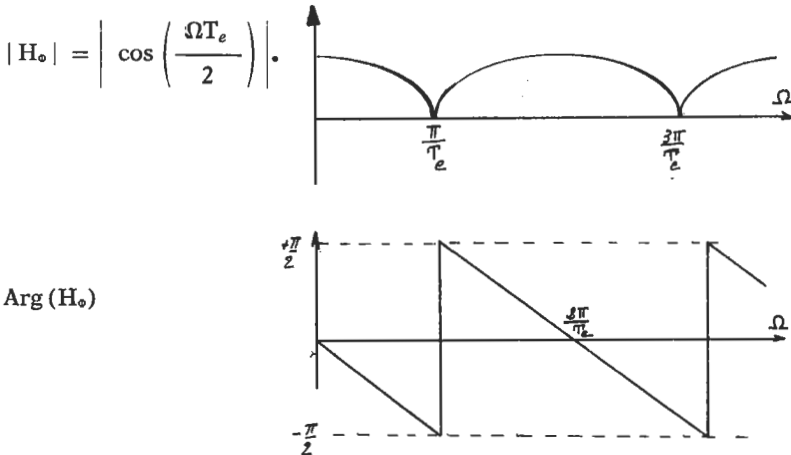


Fig. 1

L'argument de H_o est ici représenté à $2k\pi$ près.

Ce sont les changements de signe de $\cos\left(\frac{\Omega T_e}{2}\right)$, lorsque

$\Omega = \frac{\pi}{T_e} + \frac{2k\pi}{T_e}$, qui sont à l'origine des discontinuités de phase d'amplitude π .

Les entrées $x_a(t)$ et $x'_a(t)$ n'ont pas la même fréquence. Bien que, pour ces deux entrées, la valeur prise par la fonction de transfert soit la même, on ne peut donc pas parler d'identité, partielle ou globale, entre les réponses $y_a(t)$ et $y'_a(t)$.

Cependant, ces deux tensions ont même amplitude, et elles sont également déphasées par rapport aux entrées. Une courbe de Lissajous, construite sur $x_a(t)$ et $y_a(t)$ serait la même que celle qui serait construite sur $x'_a(t)$ et $y'_a(t)$.

$$\text{I.3. } x_e(t) = x_a(t) \cdot \tau \cdot d_{T_e}(t)$$

I.4. La transformée de Fourier d'un produit de fonctions est égale à la convoluée des Transformées de Fourier de chacune de ces deux fonctions. Or, la T. de F. d'un peigne de Dirac est un peigne de Dirac :

$$D_{T_e}(j\Omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d_{T_e}(t) \cdot e^{-j\Omega t} \cdot dt = \frac{1}{T_e} \sum_{-\infty}^{+\infty} \delta \left\{ j \left(\Omega - \frac{2k\pi}{T_e} \right) \right\}$$

Le spectre de $x_e(t)$ sera donc donné par le produit de convolution de $X_a(j\Omega)$ et de $\tau \cdot D_{T_e}(j\Omega)$. Au facteur $\frac{\tau}{T_e}$ près, il est égal à la somme des spectres $X_a(j\Omega)$ traduits de $\frac{2k\pi}{T_e}$.

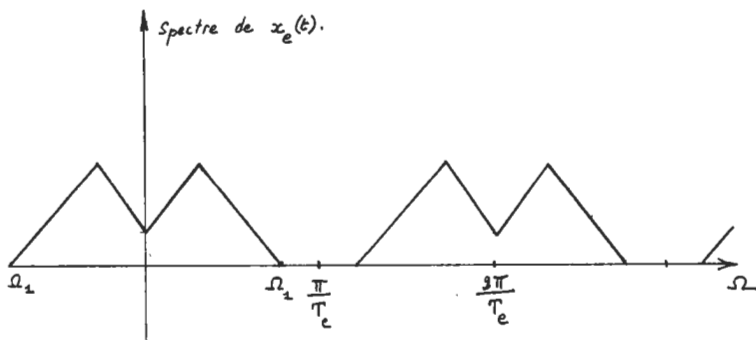


Fig. 2

REMARQUE : Pour pouvoir isoler, par filtrage, le spectre de $x_a(t)$ de celui de $x_e(t)$, on voit qu'il faut bien avoir $\Omega_1 < \frac{\pi}{T_e}$, autrement dit la fréquence d'échantillonnage $\frac{1}{T_e}$ doit être supérieure à $2f_1$ si $f_1 = \frac{\Omega_1}{2\pi}$ est la fréquence la plus élevée présente dans le spectre de $x_a(t)$.

I.5. La linéarité de la transformée en z résulte de sa définition.

Si $A_{(z)} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a(n) \cdot z^{-n}$ et $B_{(z)} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} b(n) \cdot z^{-n}$, et si l'on

note $C_{(z)} = T_z [\alpha \cdot \{a(n)\} + \beta \cdot \{b(n)\}]$, on constate que :

$$C_{(z)} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \{\alpha \cdot a(n) + \beta \cdot b(n)\} z^{-n} = \dots$$

$$\dots \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \alpha \cdot a(n) z^{-n} + \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \beta \cdot b(n) z^{-n}.$$

Cette dernière expression s'écrit encore :

$$\alpha \cdot \sum_{n=-\infty}^{-\infty} a(n) \cdot z^{-n} + \beta \cdot \sum_{n=-\infty}^{-\infty} b(n) \cdot z^{-n}$$

et ceci n'est autre que $\alpha \cdot A(z) + \beta \cdot B(z)$, ce qui démontre la propriété demandée.

$$I.6. \quad T_z [\delta(n-k)] = z^{-k}.$$

$$\text{On a, par ailleurs, l'égalité } x(n) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} x(k) \cdot \delta(n-k).$$

La propriété de linéarité vue précédemment montre que la séquence composée $\sum_{k=-\infty}^{+\infty} x(k) \cdot \{\delta(n-k)\}$ a pour transformée en z : $\sum_{k=-\infty}^{-\infty} x(k) \cdot z^{-k}$, ce qui est, justement $X(z)$, transformée en z de $\{x_n\}$.

L'égalité proposée se trouve donc démontrée.

$$I.7. \quad T_z \{u(n-k)\} = \sum_{n=k}^{+\infty} z^{-n} = z^{-k} \sum_{p=0}^{+\infty} z^{-p} = \dots \\ \dots z^{-k} \cdot \frac{1}{1-z^{-1}} = \frac{z^{-k+1}}{z-1}.$$

D'une manière générale, si $X(z) = T_z \{x_n\}$, alors :

$$T_z \{\alpha^n \cdot x(n)\} = X \left(\frac{z}{\alpha} \right).$$

Ce résultat, facile à démontrer, joint au précédent, permet d'écrire :

$$T_z \{\alpha^n \cdot u(n-k)\} = \frac{(z/\alpha)^{-k+1}}{z/\alpha - 1} = \frac{z^{-k+1}}{\alpha^{-k} \cdot (z - \alpha)}.$$

I.8. De même que $\{h(n)\} = \mathcal{C} [\{\delta(n)\}]$, la séquence de sortie correspondant à $\{\delta(n-k)\}$ est $\{h(n-k)\}$.

Comme nous avons vu que la séquence d'entrée $\{x_n\}$ peut être considérée comme la somme $\sum_{k=-\infty}^{+\infty} x(k) \cdot \{\delta(n-k)\}$, le système, linéaire, y répondra donc par la séquence :

$$\{y(n)\} = \left\{ \sum_{k=-\infty}^{+\infty} x(k) \cdot h(n-k) \right\}$$

Posons : $p = n - k$; le produit $x(k) \cdot h(n - k)$ devient : $h(p) \cdot x(n - p)$, et comme $h(p) = 0$ pour $p < 0$, cette expression se réduit bien à :

$$\{y(n)\} = \left\{ \sum_{p=0}^{+\infty} h(p) \cdot x(n - p) \right\}$$

Dans le cas où :

$$x(n) = w(n) = e^{in\omega}, y(n) = O(n) = \sum_{k=0}^{+\infty} h(k) \cdot e^{j(n-k)\omega}$$

$$O(n) = e^{in\omega} \cdot \sum_{k=0}^{+\infty} h(k) e^{-jk\omega} = e^{in\omega} \cdot H(e^{j\omega}).$$

On a posé $H(e^{j\omega}) = \sum_{k=0}^{+\infty} h(k) \cdot e^{-jk\omega}$, autrement dit :

$$H(e^{j\omega}) = [H(z)]_{z=e^{j\omega}}.$$

Le formulaire proposé dans le texte établit que $H(e^{j\omega})$ est la transformée de Fourier discrète de la séquence $\{h_n\}$.

Ainsi, de même que la fonction de transfert $H_a(j\Omega)$ d'un système analogique est la transformée de Fourier de sa réponse impulsionnelle $h_a(t)$, la réponse en fréquence d'un système échantillonné, $H(e^{j\omega})$, est la transformée de Fourier discrète de la séquence de sortie $\{h(n)\}$ à une entrée impulsionnelle $\{\delta(n)\}$.

I.9. Nous avons vu, à la question I.4., que le spectre du signal $x_e(t)$ s'obtient, au facteur $\frac{\tau}{T_e}$ près, en additionnant les spectres de $x_a(t)$, soit $X_a(j\Omega)$, et ses différentes transformées par des translations d'amplitudes $\frac{2k\pi}{T_e}$ (fig. 2).

On a donc établi l'égalité :

$$X_e(j\Omega) = \frac{\tau}{T_e} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} X_a \left[j \left(\Omega + \frac{2k\pi}{T_e} \right) \right].$$

Par ailleurs, le spectre en fréquence de $\{x_n\}$ est, nous l'avons vu dans la question précédente, égal à la Transformée de Fourier discrète de $\{x_n\}$ qui peut être considérée comme la Transformée de Fourier d'un signal échantillonné $x'_e(\theta)$ dont l'expression serait :

$$x'_e(\vartheta) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} x_a(n T_e) \cdot \delta(\vartheta - n).$$

Autrement dit, on aurait :

$$x'_e(\vartheta) = \frac{1}{\tau} \cdot x_e\left(\frac{t}{T_e}\right).$$

Le spectre en fréquence de $\{x_n\}$ est donc, au facteur τ près, et en pulsation réduite $\omega = \Omega \cdot T_e$, le même que celui du signal échantillonné $x_e(t)$:

$$X_e(j\Omega) = \tau [X(z)]_{z=e^{j\omega}} \quad \text{pour} \quad \omega = \Omega T_e.$$

Si le spectre de $x_a(t)$ est limité en pulsation par $\Omega_1 < \frac{\pi}{T_e}$, il n'y a pas recouvrement des différentes translatées de $X_a(j\Omega)$.

L'addition de ces différentes translatées n'a donc pour effet que de juxtaposer ces fonctions.

$[X(z)]_{z=e^{j\Omega T_e}} = \frac{1}{\tau} \cdot X_e(j\Omega)$ est donc une fonction périodique de période $\frac{2\pi}{T_e}$ qui, sur l'intervalle $-\frac{\pi}{T_e} < \Omega < \frac{\pi}{T_e}$, coïncide avec $X_a(j\Omega)$.

$[X(z)]_{z=e^{j\omega}}$ est la même fonction en pulsation réduite $\omega = \Omega T_e$. L'intervalle $\left(-\frac{\pi}{T_e}, \frac{\pi}{T_e}\right)$ devient donc $(-\pi, +\pi)$, et la pulsation Ω_1 se transforme en $\omega_1 = T_e \cdot \Omega_1$.

Si Ω_1 est supérieur à $\frac{1}{T_e}$, $X_e(j\Omega)$ est toujours périodique, de période $\frac{2\pi}{T_e}$, mais elle ne coïncide plus avec $X_a(j\Omega)$ sur $\left(-\frac{\pi}{T_e}, +\frac{\pi}{T_e}\right)$.

REMARQUE : Les Américains appellent fréquence « de pliage », ou « folding frequency » la fréquence $\frac{1}{2 T_e}$ correspondant à la pulsation $\frac{\pi}{T_e}$.

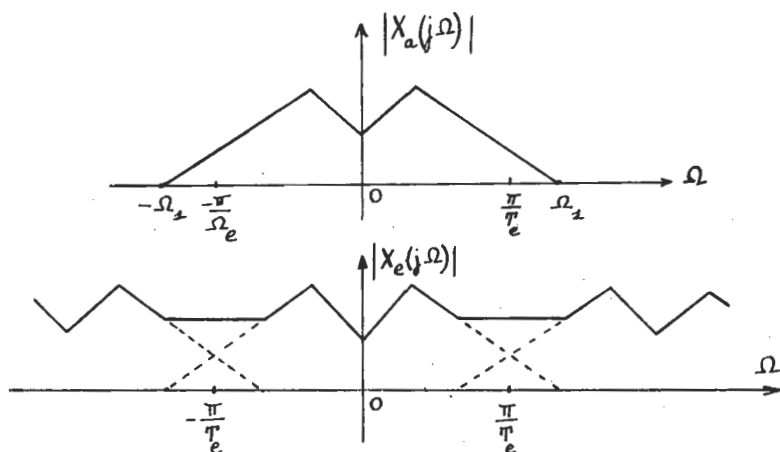


Fig. 3

I.10. $y(0) = \frac{1}{4}$; $y(1) = \frac{1}{2}$; $y(2) = \frac{1}{4}$; $y(n) = 0$
pour $n > 2$.

$$T_z\{y(x)\} = \frac{1}{4} (1 + 2z^{-1} + z^{-2}) = \left(\frac{z+1}{2z}\right)^2.$$

$$[Y(z)]_{z=e^{j\omega}} = \frac{1}{4} (1 + e^{-j\omega})^2.$$

$$|Y(e^{j\omega})| = \frac{1 + \cos \omega}{2}; \quad \vartheta = \text{Arg}[Y(e^{j\omega})] : \vartheta = -\frac{\omega}{2}.$$

$$\text{I.11. } Y(z) = X(z) \cdot \left[1 + \frac{z^{-1}}{2^2} + \frac{z^{-2}}{2^4} + \dots + \frac{z^{-k}}{2^{2k}} + \dots \right].$$

$$Y(z) = X(z) \cdot \frac{1}{1 - z^{-1}/4}.$$

Ou encore :

$$Y(z) = Y(z) \cdot \frac{z^{-1}}{4} + X(z).$$

$$H(e^{j\omega}) = \frac{1}{1 - e^{-j\omega}/4}; \quad |H(e^{j\omega})| = \frac{4}{\sqrt{17 - 8 \cos \omega}}.$$

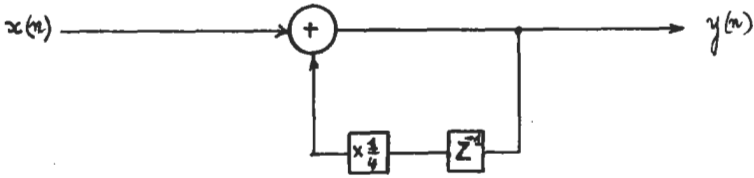


Fig. 4

II. FILTRES ECHANTILLONNES A REPONSE IMPULSIONNELLE INFINIE

II.A.1. L'atténuation apportée par la fonction de transfert $\frac{1}{\sqrt{1 + (\Omega/\Omega_c)^2}}$ est égale à 1 db pour $\Omega_1 = 0,8935 \Omega_c$.

Pour $\Omega_2 = \frac{3}{2} \Omega$, elle vaut alors 15,39 db.

Nous choisissons donc un filtre d'ordre $N = 6$, et pour que la courbe réelle passe par le point A de la fig. 5 du texte, nous

prenons $\Omega_c = \frac{\Omega_1}{0,8935} = \frac{1}{1,422 T_e}$.

Posons $\omega = \frac{\Omega}{\Omega_c}$; le dénominateur de la fonction $\frac{1}{1 + \omega^{12}}$ peut s'écrire $[s^{12} - (-1)]_{s=j\omega} = \prod_{k=1}^{12} (s - s_k)$ où les s_k représentent les douze racines complexes de -1 , de module unité et d'arguments respectifs $\frac{\pi}{12} + \frac{2k\pi}{12}$.

En constituant la fonction :

$$\frac{1}{(s - s_1)(s - s_2)(s - s_3)(s - s_4)(s - s_5)(s - s_6)}$$

où les six pôles conservés sont, parmi les douze précédents, ceux dont la partie réelle est négative ($s_1 = -0,2588 + 0,9659 j$; $s_2 = -0,7071 + 0,7071 j$; $s_3 = -0,9659 + 0,2588 j$; $s_4 = s_3^*$; $s_5 = s_2^*$; $s_6 = s_1^*$), et en faisant $s = j\omega$, on montre facilement qu'on obtient bien la fonction de transfert dont le carré du module

vaut $\frac{1}{1 + \omega^{12}}$, et qui est celle d'un système stable. (Elle est exprimée en fonction de ω pulsation réduite).

Cette fonction de transfert se décompose en une somme de 6 éléments simples de la forme $\frac{B_k}{s - s_k}$.

On trouve ainsi, par exemple :

$$B_1 = \frac{1}{(s_1 - s_2)(s_1 - s_3)(s_1 - s_4)(s_1 - s_5)(s_1 - s_6)} \dots$$

$$\dots = 0,2041 + 0,3535 j.$$

Pour passer de cette fonction de la variable réduite $s = j\omega$ à $H_a(p)$, il faut tenir compte de la relation $s = \frac{p}{\Omega_c} = 1,422 T_e p$.

On trouve alors exactement l'expression de $H_a(p)$ proposée.

II.A.2. La transformation de Laplace fait correspondre à une fonction du temps du type : $A_k \cdot \exp(p_k \cdot t) \cdot u_a(t)$, la fonction de la variable p : $\frac{A_k}{p - p_k}$.

Cette transformation est réciproque et linéaire, d'où la démonstration de la proposition demandée.

$$h(n) = h_a(nT_e) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^5 A_k \cdot \exp(n \cdot T_e \cdot p_k).$$

On en déduit :

$$H(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^5 A_k \exp(n \cdot T_e \cdot p_k) \cdot z^{-n} = \sum_{k=0}^5 \frac{A_k}{1 - e^{-p_k \cdot T_e} \cdot z^{-1}}.$$

Dans cette expression,

$$A_0 = \frac{0,14355 - 0,24862 j}{T_e}, \quad A_1 = \frac{0,14355 + 0,24862 j}{T_e}, \text{ etc...}$$

$$p_0 = \frac{-0,1820 - 0,6792 j}{T_e}; \quad p_1 = \frac{-0,1820 + 0,6792 j}{T_e}, \text{ etc...}$$

On a donc :

$$H(z) = \frac{1}{T_e} \cdot \left[\left\{ \frac{0,14355 - 0,24862 j}{1 - \exp(-0,1820 - 0,6792 j) \cdot z^{-1}} + \frac{0,14355 + 0,24862 j}{1 - \exp(-0,1820 + 0,6792 j) \cdot z^{-1}} \right\} + \dots \right]$$

$$\text{soit : } H(z) = \frac{1}{T_e} \left[\left\{ \frac{0,14355 - 0,24862 j}{1 - (0,64861 - 0,52365 j) \cdot z^{-1}} + \frac{0,14355 + 0,24862 j}{1 - (0,64861 + 0,52365 j) \cdot z^{-1}} \right\} + \dots \right]$$

Cette fonction est à coefficients réels, car, dans les accolades, on effectue la somme de deux termes conjugués (compte non tenu de z).

En multipliant les numérateur et dénominateur de chaque fonction par l'expression conjuguée du dénominateur, on retrouve bien l'expression de $H(z)$ proposée.

Ainsi le numérateur de la première fraction est égal à 2 fois la partie réelle de :

$$[(0,14355 - 0,24862 j) (1 - 0,64861 z^{-1} - 0,52365 j z^{-1})] = \dots \\ \dots 0,2871 - 0,4466 z^{-1}.$$

Quant au dénominateur : $1 - 1,2971 z^{-1} + 0,6949 z^{-2}$, il vaut $(1 - 0,64861 z^{-1})^2 + (0,52365 \cdot z^{-1})^2$.

$$[H(e^{j\omega})]_{\omega=\pi} = H(-1) \simeq \frac{1}{T_e} (0,24522 - 1,3482 + 1,1029) \simeq \frac{10^{-4}}{T_e}.$$

Le résultat n'est pas vraiment significatif car la pulsation Ω correspondant à $\omega = \pi$, est $\Omega_p = \frac{\pi}{T_e}$, alors que, la fréquence

d'échantillonnage étant égale à $\frac{1}{T_e}$, la pulsation la plus élevée pour laquelle l'échantillonnage garde un sens est justement

$$\frac{1}{2} \times \frac{2\pi}{T_e} = \frac{\pi}{T_e}.$$

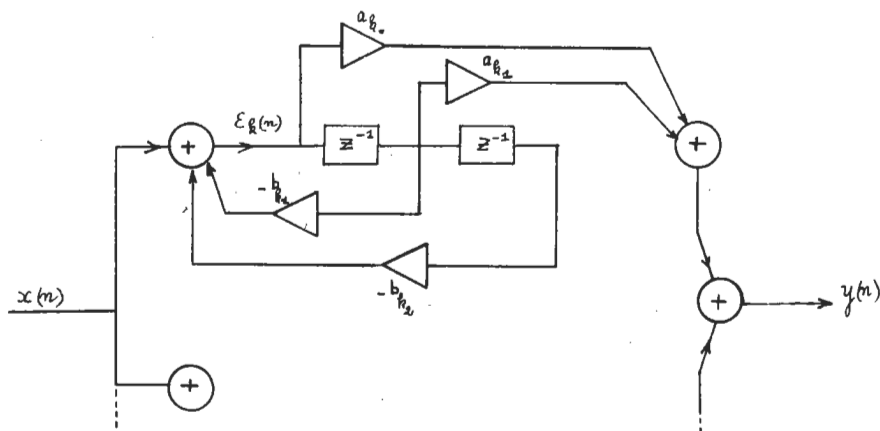


Fig. 5

Nous donnons ci-dessus le schéma d'un module de la forme

$$\frac{a_{k0} + a_{k1} z^{-1}}{1 + b_{k1} z^{-1} + b_{k2} z^{-2}},$$

permettant, par mise en parallèle, la réalisation de $H(z)$.

II.B.1. Pour z appartenant au cercle de rayon unité, on peut poser $z = e^{j\omega}$. La relation $p = \frac{2}{T_e} \frac{1 - z^{-1}}{1 + z^{-1}}$ devient alors :

$$p = \frac{2}{T_e} \frac{e^{j\omega/2} - e^{-j\omega/2}}{e^{j\omega/2} + e^{-j\omega/2}}. \text{ Soit :}$$

$$p = \frac{2}{T_e} \cdot \text{th} \left(j \frac{\omega}{2} \right) = \frac{2j}{T_e} \cdot \text{tg} \left(\frac{\omega}{2} \right).$$

On constate que p décrit alors l'axe imaginaire.

$$\text{Si } p = j\Omega, \text{ on trouve évidemment : } \Omega = \frac{2}{T_e} \cdot \text{tg} \left(\frac{\omega}{2} \right).$$

La correspondance entre Ω et ω n'est linéaire que pour les faibles valeurs de Ω (devant $\frac{\pi}{T_e}$). Pour ces basses fréquences,

elle est d'ailleurs telle que $\Omega = \frac{\omega}{T_e}$, ce qui est parfait. Pour des fréquences plus élevées, elle cesse d'être linéaire, au point que, aux pulsations $\Omega_p = \frac{\pi}{T_e}$ et $\Omega_\infty = \infty$, correspondent respectivement les pulsations réduites $\omega_p = 2 \operatorname{Artg} \left(\frac{\pi}{2} \right) \simeq 2$ et $\omega_\infty = \pi$.

La réponse en fréquence est donc déformée comme l'indique la fig. 6, mais la déformation, par contre, ne vient pas, comme c'était le cas sur la fig. 3, du recouvrement des fonctions

$$X_a \left[j \left(\Omega - \frac{2k\pi}{T_e} \right) \right]$$

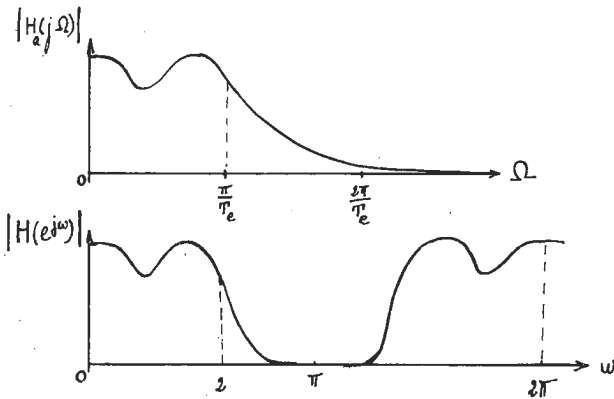


Fig. 6

II.B.2. La transformation $\Omega = \frac{2}{T_e} \operatorname{tg} \left(\frac{\omega}{2} \right)$ ayant

pour effet de resserrer l'échelle de ω par rapport à celle de Ω , la fonction de transfert d'un filtre numérique de Butterworth d'ordre 6 passera encore mieux à l'intérieur du gabarit de la fig. 6 du texte qu'un filtre analogique. Cependant, on peut montrer qu'un filtre d'ordre 5 ne conviendrait pas. Nous conservons donc $N = 6$.

On désire que pour $\omega_2 = 0,3 \pi$, l'atténuation soit de 15 db.

On doit donc avoir :

$$\frac{1}{\sqrt{1 + (\Omega_2/\Omega_c)^2}} = \frac{1}{5,6223}$$

soit $\frac{\Omega_2}{\Omega_c} = 1,330$; avec $\Omega_2 = \frac{2}{T_e} \operatorname{tg} \left(\frac{\omega_2}{2} \right) = \frac{1,0191}{T_e}$.

$$\text{On en déduit : } \Omega_c = \frac{0,7662}{T_e} = \frac{1}{1,3051 \cdot T_e}.$$

L'atténuation pour $\omega_1 = 0,2 \pi$ sera la même que pour $\Omega_1 = \frac{2}{T_e} \cdot \operatorname{tg} (0,1 \cdot \pi) = \frac{0,64984}{T_e}$, soit $\frac{1}{1,067}$ correspondant à un affaiblissement de 0,56 db.

Nous avons vu qu'une fois fixé l'ordre du filtre ($N = 6$), on passe de la fonction de transfert exprimée en fonction de la variable réduite s aux différentes fonctions de transferts exprimées en fonction de p en faisant $p = s \cdot \Omega_c$.

$$\text{Ainsi pour } \Omega_{c1} = \frac{1}{1,422 T_e}, \text{ la fonction de transfert normalisée :}$$

$$\frac{0,2041 - 0,3535 j}{s - (-0,2588 - 0,9659 j)} + \dots \text{ est devenue :}$$

$$\frac{0,14355 - 0,24862 j}{T_e \cdot p - (-0,1820 - 0,6792 j)} + \dots$$

$$\text{Nous avons maintenant } \Omega_c = \frac{1}{1,3051 \cdot T_e}, \text{ donc la fonction}$$

de transfert exprimée en fonction de $p = j\Omega$ devient :

$$H_a(p) = \frac{0,15641 - 0,27089 j}{T_e p - (-0,1983 - 0,7400 j)} + \dots$$

$$\dots \frac{-1,1674}{T_e p - (-0,5417 - 0,5417 j)} + \dots$$

$$\dots \frac{1,0110 + 1,7511 j}{T_e p - (-0,7400 - 0,1983 j)} + 3 \text{ termes conjugués.}$$

Puis nous faisons $T_e \cdot p = 2 \cdot \frac{1 - z^{-1}}{1 + z^{-1}}$.

On peut ensuite regrouper les fractions par groupe de deux, les fractions d'un même groupe possédant des pôles conjugués. Les dénominateurs communs ainsi obtenus sont, à un facteur multiplicatif près, ceux qui figurent en facteurs dans l'expression proposée. Ainsi l'expression $(1 - 1,2689 z^{-1} + 0,7055 z^{-2})$ provient du traitement des fractions ayant pour pôles :

$$(-0,1983 - 0,7400 j) \frac{1}{T_e}$$

et son conjugué.

La réduction finale au même dénominateur conduit effectivement à l'expression proposée, mais comme l'indiquait le texte dans ses avertissements, les résultats des calculs numériques diffèrent légèrement de ceux que propose l'auteur. J'ai toujours obtenu, cependant, les 3 premiers chiffres significatifs proposés par l'auteur.

Pour $\omega = \pi$, l'atténuation est infinie, puisque le numérateur de $H(e^{j\omega})$ est alors nul. Ceci est d'ailleurs nécessaire puisque $\omega = \pi$ correspond à Ω infini pour le filtre analogique, et que la valeur asymptotique de la fonction de transfert analogique $H_a(j\Omega)$ est bien zéro.

II.C.1. Puisque l'auteur du texte propose de partir d'un filtre passe-bas, notre fonction de transfert initiale sera :

$$H(z) = \frac{0,05(1 + z^{-1})}{1 - 0,9 z^{-1}}$$

$$|H(e^{j\omega})| = 0,05 \cdot \sqrt{2} \sqrt{\frac{1 + \cos \omega}{1,81 - 1,80 \cos \omega}}$$

$$\vartheta = \text{Arg}[H(e^{j\omega})] = -(\vartheta_1 + \vartheta_2);$$

$$\text{tg}(\vartheta_1) = \frac{\sin \omega}{1 + \cos \omega}, \quad \text{tg}(\vartheta_2) = \frac{0,9 \sin \omega}{1 - 0,9 \cos \omega}$$

La pulsation de coupure à 3 db, ω_c , est telle que $\cos \omega_c = \frac{180}{181}$,

ce qui correspond à $\omega_c = 0,0348 \cdot \pi$ ou encore à une fréquence de

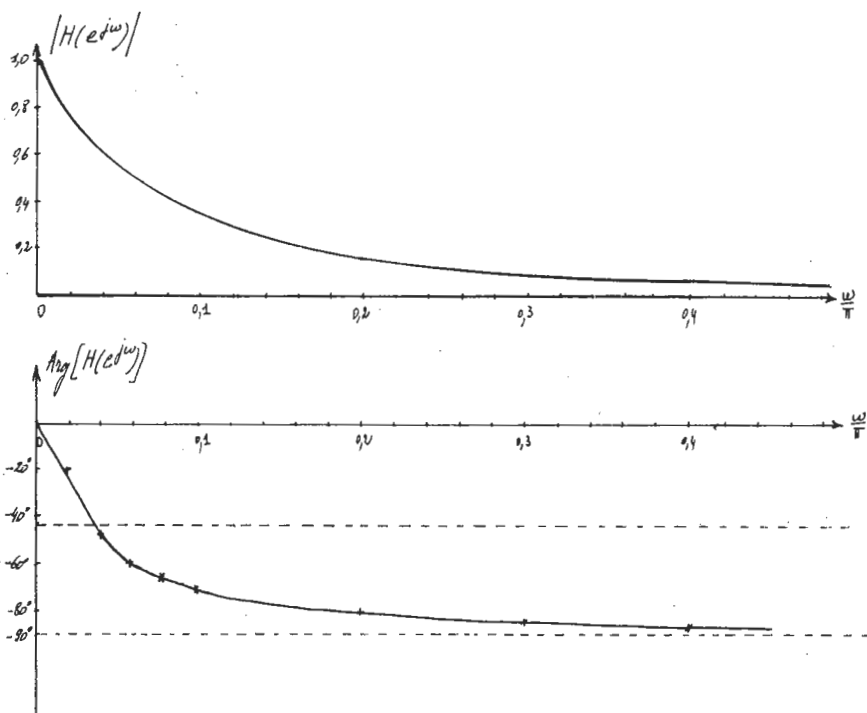


Fig. 7

coupure égale à $\frac{1}{60}$. Pour cette pulsation, la phase ϑ de $H(e^{j\omega})$ est très proche de $-\frac{\pi}{4} \cdot (-44,5^\circ)$.

II.C.2. Si l'on pose $z^{-1} = -Z^{-1}$, la fonction $H(z)$ se transforme en $G(Z) = \frac{0,05(1-Z^{-1})}{1-0,9Z^{-1}}$.

Si $z = e^{j\omega}$, $Z = -z = e^{j\vartheta}$ avec $\vartheta = \omega + \pi$.

Changer z^{-1} en $-Z^{-1}$ revient donc à changer $H(e^{j\omega})$ en $H[e^{j(\omega+\pi)}]$.

Un passe-bas est transformé en passe-bande, comme le montre la fig. 8.

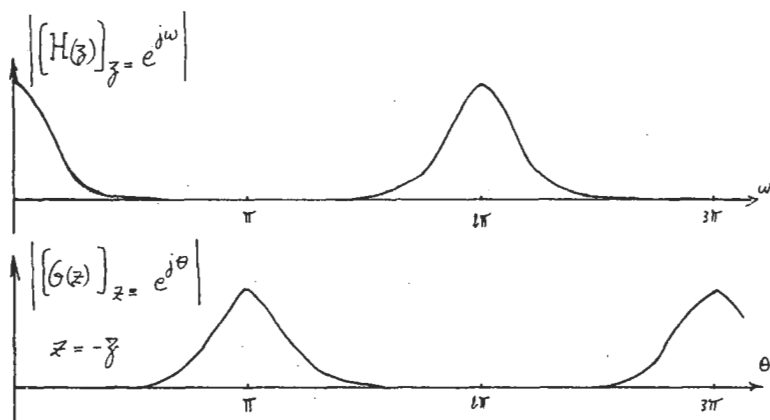


Fig. 8

$$\text{II.C.3. } z^{-1} = -Z^{-2}; \quad z = e^{j\omega}; \quad Z = e^{j\theta}.$$

$$\text{On en déduit : } \omega = 2\theta + \pi \quad \text{ou} \quad \theta = \frac{\omega - \pi}{2}.$$

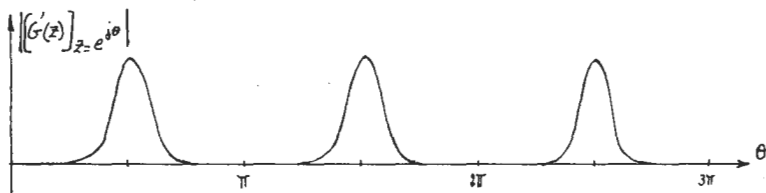


Fig. 9

Le filtre dont la fonction de transfert $|H(z)|$ est représentée sur la courbe du haut de la fig. 8, devient, par la transformation $z = -Z^{-2}$ un filtre de fonction de transfert $G'(Z)$, telle que $|[G'(Z)]_{Z=e^{j\theta}}|$ qui est représentée sur la fig. 9.

II.C.4. Considérons la transformation $z^{-1} = \frac{Z^{-1} - \alpha}{1 - \alpha Z^{-1}}$, avec α réel tel que $|\alpha| < 1$.

Soit M l'image du nombre complexe Z^{-1} de module unité (fig. 10).

L'image du nombre complexe $\alpha \cdot Z^{-1}$ est notée M' .

De même A et B sont les images respectives de 1 et de α .

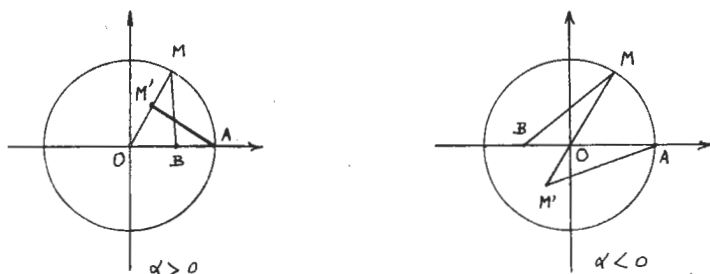


Fig. 10

L'image du nombre complexe $Z^{-1} - \alpha$ est le vecteur $\mathbf{BM}$; de même l'image de $1 - \alpha \cdot Z^{-1}$ est le vecteur $\mathbf{M'A}$.

Les vecteurs $\mathbf{BM}$ et $\mathbf{M'A}$ ayant même norme, le module de $z^{-1} = \frac{\|\mathbf{BM}\|}{\|\mathbf{M'A}\|}$, est donc égal à l'unité.

Ainsi la transformation envisagée conserve dans sa globalité le cercle unité. Un produit de transformations du même type le conserve également.

La transformation $z^{-1} = \frac{Z^{-1} - \alpha}{1 - \alpha Z^{-1}}$ est holomorphe à l'in-

térieur du cercle unité et sur ce cercle. (Elle est à la fois continue, uniforme et analytique). Cela entraîne que si z^{-1} décrit le cercle unité qui sépare en deux régions le plan de Z^{-1} , le cercle unité qui, dans le plan de z^{-1} correspond au premier, sépare également en deux régions celui-ci. Ces régions se correspondent. Or, il est évident que si $Z^{-1} = 0$ (point 0 à l'intérieur du cercle unité), $z^{-1} = -\alpha$ qui se trouve également à l'intérieur du cercle unité du plan z^{-1} .

On voit donc que si $|Z^{-1}| < 1$, on a bien $|z^{-1}| < 1$.

Le produit de transformations du même type possède évidemment la même propriété.

II.C.5. La transformation proposée possède les propriétés générales d'une transformation homographique $\left(z = \frac{aZ + b}{cZ + d} \right)$.

Si Z décrit une courbe C de manière monotone, et si les valeurs successives que prend cette variable, $Z_1, Z_2, Z_3, \dots$, ont pour images les points $M_1, M_2, M_3, \dots$, alors les images N_1, N_2, N_3 des

points $z_1 = f_h(Z_1)$; $z_2 = f_h(Z_2)$; $z_3 = f_h(Z_3)$..., occupent sur la courbe Γ transformée de C , des positions situées dans le même ordre (fig. 11).

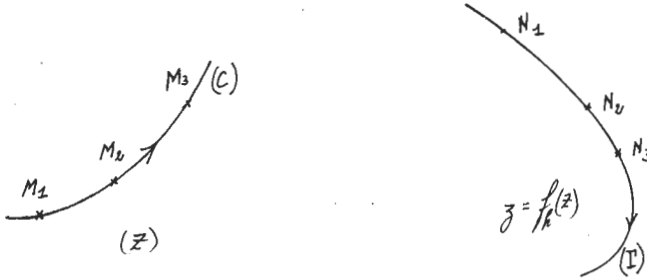


Fig. 11

De plus, la transformation proposée fait correspondre $z_0 = 1$ à $Z_0 = 1$.

Un raisonnement graphique du type de celui que nous avons utilisé sur les fig. 6, 7, 8 et 9 montre que ces deux conditions suffisent à assurer que cette transformation change un filtre passe-bas en un autre filtre passe-bas.

Si $Z^{-1} = e^{-j\theta}$ et $z^{-1} = e^{-j\omega}$, il est aisé de montrer que les grandeurs $\text{tg} \frac{\theta}{2}$ et $\text{tg} \frac{\omega}{2}$ sont liées par la relation :

$$\text{tg} \left(\frac{\omega}{2} \right) = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \text{tg} \left(\frac{\theta}{2} \right)$$

(Dans l'expression de $Z^{-1} = \frac{\cos \theta - \alpha - j \sin \theta}{1 - \cos \theta + j \alpha \sin \theta}$, remplacer

$\sin \theta$ et $\cos \theta$ en fonction de $t = \text{tg} \left(\frac{\theta}{2} \right)$, soit $\sin \theta = \frac{2t}{1+t^2}$

et $\cos \theta = \frac{1-t^2}{1+t^2}$).

On a donc, en particulier :

$$\text{tg} \left(\frac{\omega_c}{2} \right) = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \text{tg} \left(\frac{\theta_c}{2} \right).$$

Application :

$$H(z) = 0,05 \frac{1 + z^{-1}}{1 - 0,9 z^{-1}} \quad \text{et} \quad z = \frac{Z^{-1} + 0,5}{1 + 0,5 \cdot Z^{-1}}.$$

On trouve : $G(Z) = (H \circ z)_{(Z)} = 0,13636 \frac{1 + Z^{-1}}{1 - 0,72727 Z^{-1}}$.

Cette fonction de transfert correspond à la relation :

$$y(n) = 0,72727 y(n-1) + 0,13636 [x(n) + x(n-1)].$$

Il s'agit bien d'un filtre passe-bas.

La pulsation de coupure ϑ_c , calculée par la relation précédente, et compte tenu du fait que la pulsation de coupure ω_c du premier filtre était égale à 0,10517 rad (question II.C.1.), vaut 0,31322 rad.

Cela correspond à une fréquence proche de $\frac{1}{20}$.

Ces résultats sont parfaitement conformes à ce que fournit l'étude directe de la fonction

$$|G(e^{j\vartheta})| = 0,13636 \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{1 + \cos \vartheta}{1,5289 - 1,4545 \cos \vartheta}}.$$

II.D.1. La probabilité $P(e)$ est constante (et égale à 2^b) sur l'intervalle $[-2^{-(b+1)}, +2^{-(b+1)}]$, et nulle ailleurs.

La valeur moyenne, M_e , de cette erreur est nulle, tandis que

sa variance, σ_e^2 , vaut $\frac{2^{-2b}}{12}$.

Si $\sigma_x = \frac{1}{4}$, on a $\sigma_x^2 = \frac{1}{16}$.

Le rapport signal sur bruit en puissance vaut alors :

$$\frac{\sigma_x^2}{\sigma_e^2} = \frac{2^{2b} \times 12}{16} = 0,75 \cdot 2^{2b}.$$

On a donc $10 \log \left(\frac{\sigma_x^2}{\sigma_e^2} \right) = 6,02 b - 1,25$.

Si l'on désire que ce rapport atteigne 70 db, il faut que b soit égal à 12, c'est-à-dire que les signaux d'entrée soient codés sur 13 bits compte tenu du bit de signe.

II.D.2.

$$y(n) = x(n) + y(n-1) \cdot 2r \cos \omega_0 - y(n-2) \cdot r^2.$$

On en déduit :

$$H(z) = \frac{Y(z)}{X(z)} = \frac{1}{1 - 2r \cos \omega_0 z^{-1} + r^2 z^{-2}}.$$

Les deux racines du dénominateur sont : $z_1^{-1} = \frac{e^{j\omega_0}}{r}$ et $z_2^{-1} = \frac{e^{-j\omega_0}}{r}$. Elles ont un module supérieur à l'unité, donc le système est stable.

La décomposition en éléments simples proposés s'obtient facilement en remarquant que $H(z)$ peut encore s'écrire, à cause de l'égalité $z_1^{-1} \cdot z_2^{-1} \cdot r^2 = 1$:

$$H(z) = \frac{1}{(1 - z^{-1}/z_1^{-1}) \cdot (1 - z^{-1}/z_2^{-1})}.$$

En appliquant un résultat que nous avons déjà utilisé à la question I.7., on déduit de l'expression proposée la valeur de $h(n)$ constituant la séquence $\{h(n)\}$:

Pour $n \geq 0$ (le filtre est causal),

$$h(n) = \frac{e^{j\omega_0}}{2j \sin \omega_0} (r e^{j\omega_0})^n - \frac{e^{-j\omega_0}}{2j \sin \omega_0} (r e^{-j\omega_0})^n.$$

Soit :

$$h(n) = r^n \cdot \frac{\sin [(n+1)\omega_0]}{\sin \omega_0}$$

$$|h(n)|^2 = r^{2n} \cdot \left\{ \frac{\sin [(n+1)\omega_0]}{\sin \omega_0} \right\}^2$$

Avec $r = 0,87162$ et $\omega_0 = \frac{\pi}{3}$, on trouve $\sum_{n=0}^{\infty} |h(n)|^2 = 3,1339$.

$$\text{II.D.3. } \sigma_{sx}^2 = \sigma_x^2 \times 3,13 = \frac{1}{16}, \text{ d'où } \sigma_x^2 = \frac{1}{50} \text{ et}$$

$\sigma_x = 0,141$. On a vu que $\sigma_{e_1}^2 = \frac{2^{-2b}}{12}$; on admettra que les erreurs de troncature interne e_2 et e_3 ont la même variance.

Les bruits dus à e_1 , e_2 et e_3 étant indépendants, leurs variances s'ajoutent. La variance totale du bruit de sortie vaut donc :

$$(\sigma_{e_1}^2 + \sigma_{e_2}^2 + \sigma_{e_3}^2) \cdot 3,134,$$

soit : $2^{-2b} \times \frac{3,134}{4}$.

Le rapport signal sur bruit, en sortie, exprimé en db , vaut donc :

$$[R.S.B.] = 10 \log \left(\frac{2^{2b}}{4 \times 3,134} \right) = (6,02b - 11) db.$$

Sans les erreurs de troncature e_2 et e_3 , on aurait le seul bruit d'arrondi, et le rapport signal sur bruit de sortie s'établirait à :

$$10 \log \left(\frac{2^{2b} \cdot 3}{4 \cdot 3,13} \right) = (6,02b - 6,2) db.$$

On constate donc que les erreurs de troncature interne font chuter le rapport signal sur bruit de 5 db environ et que cela équivaut à peu près à un bit significatif de perdu.

II.D.4. Nous nous placerons dans le cas d'un filtre du deuxième ordre dont les pôles z_1 et z_2 de la fonction de transfert sont, comme précédemment, complexes.

$$z_1 = \frac{-\alpha + j \sqrt{4\beta - \alpha^2}}{2}; \quad z_2 = \frac{-\alpha - j \sqrt{4\beta - \alpha^2}}{2}$$

$$r = |z_{12}| = \sqrt{\beta}; \quad \cos \omega_0 = \frac{-\alpha}{2\sqrt{\beta}}.$$

Si le coefficient α , compris entre -2 et $+2$, est codé sur 8 bits, la suite des valeurs de α possibles est une suite de nombres équidistants, dont le pas est $\frac{4}{2^8} = \frac{1}{64}$.

Ainsi la valeur souhaitable pour α , correspondant à $r = 0,87162$ et $\omega_0 = \frac{\pi}{3}$, est $\alpha_0 = -0,87162$ et elle ne peut qu'être encadrée par :

$$\alpha'_0 = -\frac{56}{64} = -0,87500 \quad \text{et} \quad \alpha''_0 = -\frac{55}{64} = -0,85937.$$

La valeur la plus proche de α_0 est α'_0 , telle que :

$$\frac{d\alpha}{\alpha_0} = \frac{\alpha'_0 - \alpha_0}{\alpha_0} = 3,87 \cdot 10^{-3}.$$

De même, la valeur souhaitable pour β et $\beta_0 = 0,75972$.

Du fait que β est compris entre 0 et 1, les β réalisables forment une suite discrète, de pas constant, égal à $2^{-n} = 2^{-8}$ si $m = 8$.

La valeur β_0 ne peut qu'être encadrée par :

$$\beta'_0 = \frac{194}{256} = 0,75781 \quad \text{et} \quad \beta''_0 = \frac{195}{256} = 0,76172.$$

La valeur la plus proche de β_0 est β'_0 , telle que :

$$\frac{d\beta}{\beta_0} = \frac{\beta'_0 - \beta_0}{\beta_0} = -2,51 \cdot 10^{-3}.$$

Plus généralement, en codant α et β sur m bits, les pôles réalisables sont les points d'intersections des 2^m cercles concentriques de rayons $\sqrt{\beta_i}$ et de 2^m verticales d'abscisses $\frac{-\alpha_i}{2}$.

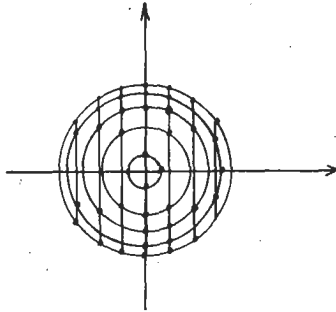


Fig. 12

Des relations $r = \sqrt{\beta}$ et $\cos \omega_0 = \frac{-\alpha}{2\sqrt{\beta}}$, on déduit :

$$\frac{\delta r}{r} = \frac{1}{2} \frac{\Delta\beta}{\beta} \quad \text{et} \quad \frac{\delta\omega_0}{\omega_0} = -\frac{\cotg \omega_0}{\omega_0} \cdot \left(\frac{d\alpha}{\alpha} - \frac{1}{2} \frac{d\beta}{\beta} \right)$$

Si on choisit $\alpha = \alpha'_0 = -0,87500$ et $\beta = \beta'_0 = 0,75781$, les erreurs relatives commises sur r et ω_0 sont, respectivement :

$$\frac{\delta r}{r} = -1,25 \cdot 10^{-3} \quad \text{et} \quad \frac{\delta\omega_0}{\omega_0} = \frac{\sqrt{3}}{\pi} \cdot 5,1 \cdot 10^{-3} = 2,82 \cdot 10^{-3}.$$

Si on choisit $\alpha = \alpha'_0 = -0,87500$ et $\beta = \beta''_0 = 0,76172$, l'erreur relative sur r devient $\frac{\delta r}{r} = +1,32 \cdot 10^{-3}$, tandis que :

$$\frac{\delta\omega_0}{\omega_0} = -1,41 \cdot 10^{-3}.$$

Ce choix est certainement le meilleur.

II.D.5. Les deux pôles étant conjugués, nous nous intéressons à $z_1 = -\frac{\alpha}{2} + j\gamma$. Cette fois-ci, les positions possibles des pôles sont les nœuds d'un quadrillage formé de 256 verticales d'abscisses $\frac{\alpha_i}{2}$ (dans le cas où $m = 8$), et d'autant de droites horizontales d'ordonnées γ_i .

Nous avons vu que la valeur souhaitée $\alpha_0 = -0,87162$ était encadrée par α'_0 et α''_0 . De même, la valeur γ_0 souhaitée ($\gamma_0 = 0,75485$) ne peut qu'être encadrée par $\gamma'_0 = \frac{193}{256} = 0,75391$ et $\gamma''_0 = \frac{194}{256} = 0,75781$.

Si l'on approche z_1 par $\frac{\alpha'_0}{2} + j\gamma'_0$, l'erreur relative sur r vaut $4 \cdot 10^{-5}$, ce qui est excellent, tandis que l'erreur relative sur ω_0 vaut $-2,1 \cdot 10^{-3}$.

Si, au contraire, on choisit d'approcher z_1 par $\frac{\alpha'_0}{2} + j\gamma''_0$, l'erreur relative sur r vaut $3,92 \cdot 10^{-3}$, tandis que l'erreur relative sur ω_0 est réduite à $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Si l'étude d'un cas particulier ne permet pas de tirer une conclusion, car le pôle souhaité aurait pu, fortuitement, se trouver proche d'un nœud de l'un des deux réseaux et à distance comparable de 4 plus proches voisins de l'autre, il semble évident que la deuxième manière de coder, en assurant une couverture plus régulière de l'intérieur du cercle unité, permette, statistiquement, une réalisation plus fine des coefficients du filtre.

III. FILTRES ECHANTILLONNES, A REPONSE IMPULSIONNELLE FINIE

III.A.1. Si $h(n) = h(-n)$, on peut écrire $H(z)$ sous la forme :

$$H(z) = h(0) + \sum_{n=1}^{\infty} h(n) \cdot (z^n + z^{-n})$$

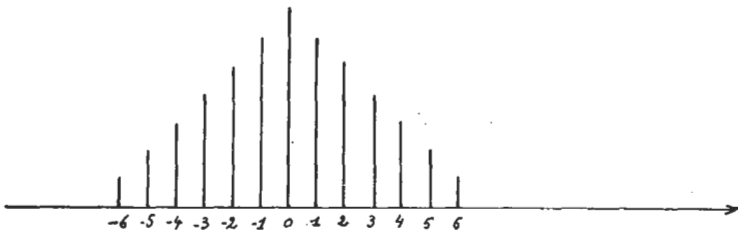
$$H(e^{j\omega}) = h(0) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} h(n) \cdot \cos(n\omega).$$

$H(e^{j\omega})$ est une fonction réelle. L'argument de la fonction de transfert d'un filtre non causal à réponse impulsionnelle et symétrique est nul.

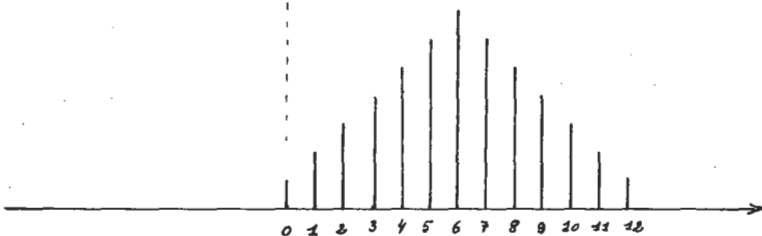
Dans le cas où la séquence $\{h(n)\}$ se limite à $2N + 1$ termes centraux, la nouvelle fonction de transfert correspondant à la séquence $\{h'(n)\}$ obtenue en décalant la première de N périodes d'horloge vaut :

$$H'(z) = \sum_{n=-N}^{+N} h(n) \cdot z^{-(N+n)} = z^{-N} \cdot H(z).$$

$H'(e^{j\omega})$ a donc même module que $H(z)$; sa phase, $-N\omega$ varie linéairement avec ω .



Filtre non causal, à réponse impulsionnelle finie et symétrique.



Filtre causal ; l'argument de la fonction de transfert varie linéairement avec la fréquence.

Fig. 13

III.A.2. La réponse impulsionnelle correspondant à la transformée en z dont le module est représenté sur la fig. 8 du texte, et dont la phase vaut $-N\omega$, est la transformée discrète de cette fonction de transfert :

$$x(n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\omega_c}^{+\omega_c} H_0 \cdot e^{-jN\omega} \cdot e^{jmn} \cdot d\omega = \frac{H_0}{4} \cdot \frac{\sin[(n-N)\pi/4]}{(n-N)\pi/4}.$$

On constate effectivement que $x(2N-n) = x(n)$, autrement dit la séquence est symétrique de part et d'autre de $x(N)$. Elle est infinie.

$$\text{III.A.3. } W(z) = \sum_{n=0}^{2N} z^{-n} = \frac{1 - z^{-(2N+1)}}{1 - z^{-1}}.$$

$$W(e^{j\omega}) = \frac{1 - e^{-j(2N+1)\omega}}{1 - e^{-j\omega}} = e^{-jN\omega} \cdot (2N+1) \frac{\sin[(2N+1)\omega/2]}{(2N+1) \cdot \sin(\omega/2)}.$$

Réponse du filtre à réponse impulsionnelle tronquée :

$$H_s(e^{j\omega}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\omega_c}^{+\omega_c} H_0 e^{-jN\theta} \cdot W[e^{j(\omega-\theta)}] \cdot d\theta$$

soit :

$$H_s(e^{j\omega}) = \frac{2N+1}{2\pi} \cdot H_0 \cdot e^{-jN\omega} \int_{-\omega_c}^{+\omega_c} \frac{\sin[(2N+1)(\omega-\theta)/2]}{(2N+1) \cdot \sin[(\omega-\theta)/2]} \cdot d\theta.$$

III.A.4.

$$|W(e^{j\omega})| = (2N+1) \frac{\sin[(2N+1)\omega/2]}{(2N+1) \cdot \sin(\omega/2)}.$$

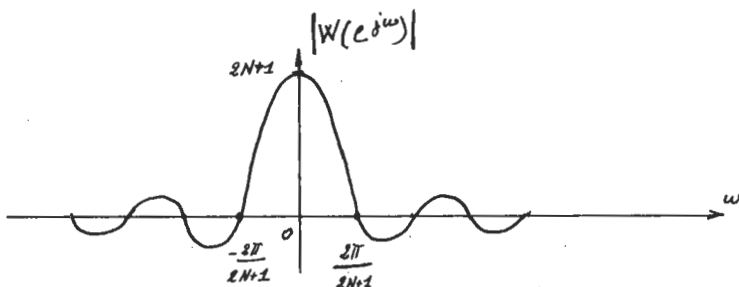


Fig. 14

Pour ω légèrement supérieur à ω_c , $W[e^{j(\omega-\theta)}]$ a une partie non nulle située dans la plage d'intégration $(-\omega_c, +\omega_c)$ de l'intégrale de convolution définissant H_s (fig. 15).

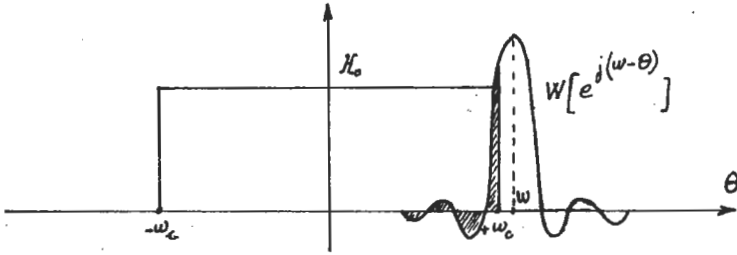


Fig. 15

Ceci explique que le module de $H_s(e^{j\omega})$ ne passe pas brusquement de la valeur H_0 à une valeur nulle.

La largeur de la zone de transition (fig. 15) est voisine de $\frac{4\pi}{2N+1}$.

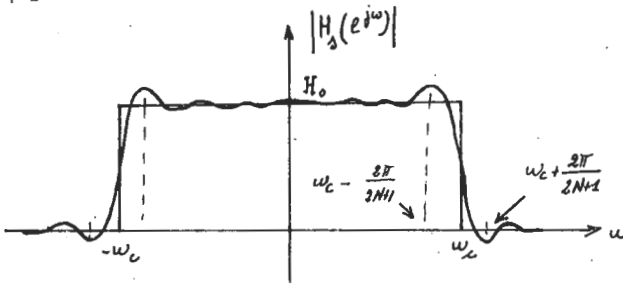


Fig. 16

C'est le même phénomène qui est à l'origine de l'ondulation « positive » en $\omega_c - \frac{2\pi}{2N+1}$ et de l'ondulation « négative » en

$$\omega_c + \frac{2\pi}{2N+1}.$$

On voit en effet, sur la fig. 15, que pour $\omega = \omega_c - \frac{2\pi}{2N+1}$,

l'aire algébrique négative de la première arche secondaire n'est pas à prendre en considération. Donc $|H_s| > H_0$. L'ondulation relative est effectivement de l'ordre de $\frac{S_2}{2S_1} \approx 0,1$. (Il s'agit, en fait, d'un phénomène tout à fait comparable au phénomène de Gibbs en analyse harmonique).

Pour $\omega_c = \omega_c + \frac{2\pi}{2N+1}$, c'est au contraire cette seule aire négative qui intervient, d'où le minimum négatif.

Le rapport $\frac{S_2}{2S_1} = \frac{1}{3\pi}$ étant indépendant de N , le phénomène subsiste quand N est élevé.

III.B.1. La fig. 17 permet de placer les pôles et les zéros de $H_{PT}(z)$.

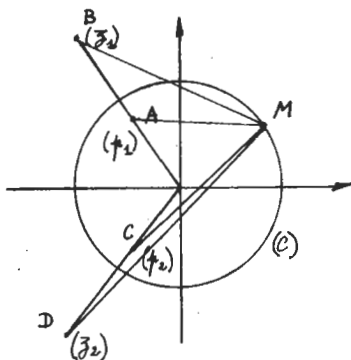


Fig. 17

$$z_1 = \frac{1}{r} e^{j\theta}; \quad p_1 = r e^{j\theta}; \quad z_2 = \frac{1}{r} e^{-j\theta}; \quad p_2 = r e^{-j\theta}.$$

Les points A et B d'une part, C et D d'autre part, sont conjugués par rapport au cercle (C) de rayon unité. Celui-ci constitue le lieu des points tel que le rapport des distances $\frac{MB}{MA}$ et

$\frac{MD}{MC}$ soit constant. Ce rapport est égal à $\frac{1}{r}$. Par ailleurs :

$$H_{PT}(z) = r^2 \frac{(z - z_1)(z - z_2)}{(z - p_1)(z - p_2)}.$$

On en déduit la relation suivante :

$$| [H_{PT}(z)]_{z=e^{j\omega}} | = r^2 \cdot \frac{MB}{MA} \cdot \frac{MD}{MC} = 1.$$

Le module de H_{PT} est donc toujours égal à l'unité. C'est un filtre passe-tout. Si l'on « cascade » ce filtre en série avec le filtre de fonction de transfert $H(z)$, on obtiendra un nouveau filtre global, de fonction de transfert $H_G(z)$ ayant même module que $H(z)$ pour toute pulsation ω , mais une phase différente.

REMARQUE : La fonction de transfert d'un filtre passe-tout analogique est de la forme $\prod_{k=1}^n \left(\frac{p + a_n^*}{p - a_n} \right)$ où a_n est un nombre complexe à partie réelle négative.

La transformation bilinéaire $p = C \frac{z-1}{z+1}$ appliquée à une telle fonction conduit bien à une expression du type de $H_{PT}(z)$.

III.B.2. Les zéros de $H(z)$ sont les mêmes que les pôles de $H_{PT}(z)$, mais ils sont d'ordre 2.

$$H(z) = \frac{1}{r^2} (1 - 2r \cos \vartheta z^{-1} + r^2 z^{-2})^2 = \dots$$

$$\dots \frac{1}{r^2} (1 - 4r \cos \vartheta z^{-1} + 2r^2 (1 + 2 \cos^2 \vartheta) z^{-2} \dots$$

$$\dots - 4r^3 \cos \vartheta z^{-3} + r^4 z^{-4}).$$

$$h(0) = \frac{1}{r^2} = 3,306; \quad h(1) = -\frac{4}{r} \cos \vartheta = 3,636;$$

$$h(2) = 2(1 + 2 \cos^2 \vartheta) = 2,50; \quad h(3) = -4r \cos \vartheta = 1,10;$$

$$h(4) = r^2 = 0,302.$$

Ce filtre à réponse impulsionnelle finie n'a pas une phase variant linéairement avec la fréquence, car sa réponse impulsionnelle ne présente pas d'élément de symétrie.

III.B.3.

$$H_G(z) = (z^{-1} - r e^{-j\vartheta}) \left(z^{-1} - \frac{e^{-j\vartheta}}{r} \right) (z^{-1} - r e^{j\vartheta}) \left(z^{-1} - \frac{e^{j\vartheta}}{r} \right)$$

Les images des zéros de $H_G(z)$ sont les points A, B, C, D de la fig. 16. Ils présentent une symétrie quadrantale.

$$H_G(z) = 1 - 2 \left(\frac{r^2 + 1}{r} \right) \cos \vartheta \cdot z^{-1} \dots$$

$$\dots + (r^2 + \frac{1}{r^2} + 4 \cos^2 \vartheta) z^{-2} - 2 \left(\frac{r^2 + 1}{r} \right) \cos \vartheta \cdot z^{-3} + z^{-4}.$$

D'où $\{h_G(n)\} \dots$

$$\dots = \left\{ 1; -2 \cdot \frac{r^2 + 1}{r} \cdot \cos \theta; \dots \right. \\ \left. \dots r^2 + \frac{1}{r^2} + 4 \cos^2 \theta; -2 \cdot \frac{r^2 + 1}{r} \cdot \cos \theta; 1 \right\},$$

soit $\{h_G(n)\} = \{1; 2,368; 4,608; 2,368; 1\}$ (fig. 18).

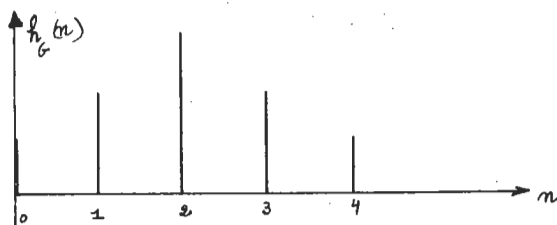


Fig. 18

Le module de $H_G(Z)$ est le même que celui de $H(z)$; sa phase est linéaire : elle vaut $-2\omega = -2\Omega T_e$.

La phase de $(H_{PT}(z))_{z=e^{j\omega}}$ est égale à la phase du numérateur diminuée de celle du dénominateur, si l'on écrit $H_{PT}(z)$ sous

la forme :
$$\frac{1}{r^2} \frac{(z^{-1} - r e^{-j\theta})(z^{-1} - r e^{j\theta})}{(z^{-1} - e^{-j\theta}/r)(z^{-1} - e^{j\theta}/r)}.$$

Or, la phase du dénominateur est justement égale à la moitié de celle de $H(z)$. Elle varie peu (entre $-\frac{\pi}{6}$ et $\frac{\pi}{20}$, environ, quand ω varie).

Un raisonnement géométrique simple montre que la phase du numérateur varie de zéro à -2π quand ω varie de 0 à π .

On en déduit l'allure de la variation de la phase de $[H_{PT}(z)]_{z=e^{j\omega}}$.

On peut également calculer cet argument à partir de l'expression de $H_{PT}(z)$. Si on note ψ cet argument, on peut montrer que :

$$\psi = \text{Arc tg} \left(\frac{0,4733 - \sin \omega}{\cos \omega - 0,275} \right) + \text{Arc tg} \left(\frac{1,5746 + \sin \omega}{\cos \omega + 0,9091} \right) \dots \\ \dots - \text{Arc tg} \left(\frac{0,4733 + \sin \omega}{\cos \omega + 0,275} \right) - \text{Arc tg} \left(\frac{1,5746 - \sin \omega}{\cos \omega + 0,9091} \right).$$

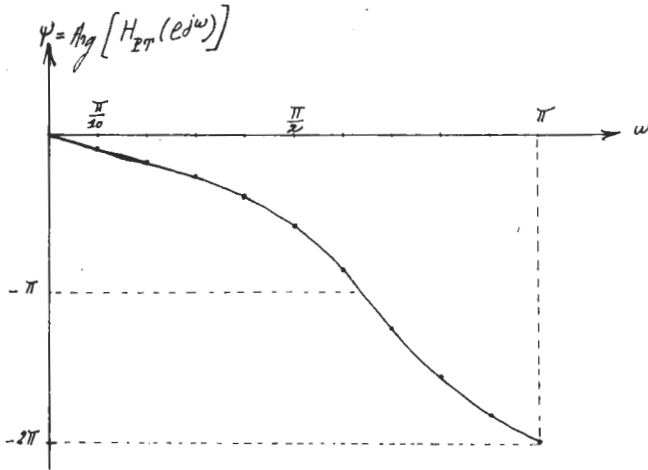


Fig. 19

III.C.1. La réponse impulsionnelle est la transformée de Fourier discrète de la réponse en fréquence.

$$h(n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^0 j \cdot e^{jn\omega} d\omega - \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} j \cdot e^{jn\omega} d\omega = \frac{-j}{\pi} \int_0^{\pi} e^{jn\omega} d\omega$$

$$h(n) = 0 \quad \text{si } n = 2p; \quad h(n) = \frac{2}{\pi n} \quad \text{si } n = 2p + 1 \quad (\text{fig. 20}).$$

$$y(n) = \frac{2}{\pi} \left[\frac{-x(n)}{5} - \frac{x(n-2)}{3} - x(n-4) + x(n-6) + \dots \right. \\ \left. \dots \frac{x(n-8)}{3} + \frac{x(n-10)}{5} \right].$$

III.C.2.

$$H(z) = \frac{2}{\pi} z^{-5} \left[z^{-1} - z + \frac{z^{-3} - z^3}{3} + \frac{z^{-5} - z^5}{5} \right]$$

$$H(e^{j\omega}) = -\frac{4j}{\pi} \cdot e^{-5j\omega} \cdot \left[\sin \omega + \frac{\sin(3\omega)}{3} + \frac{\sin(5\omega)}{5} \right]$$

$$|H(e^{j\omega})| = \frac{4}{\pi} \cdot \left[\sin \omega + \frac{\sin(3\omega)}{3} + \frac{\sin(5\omega)}{5} \right]$$

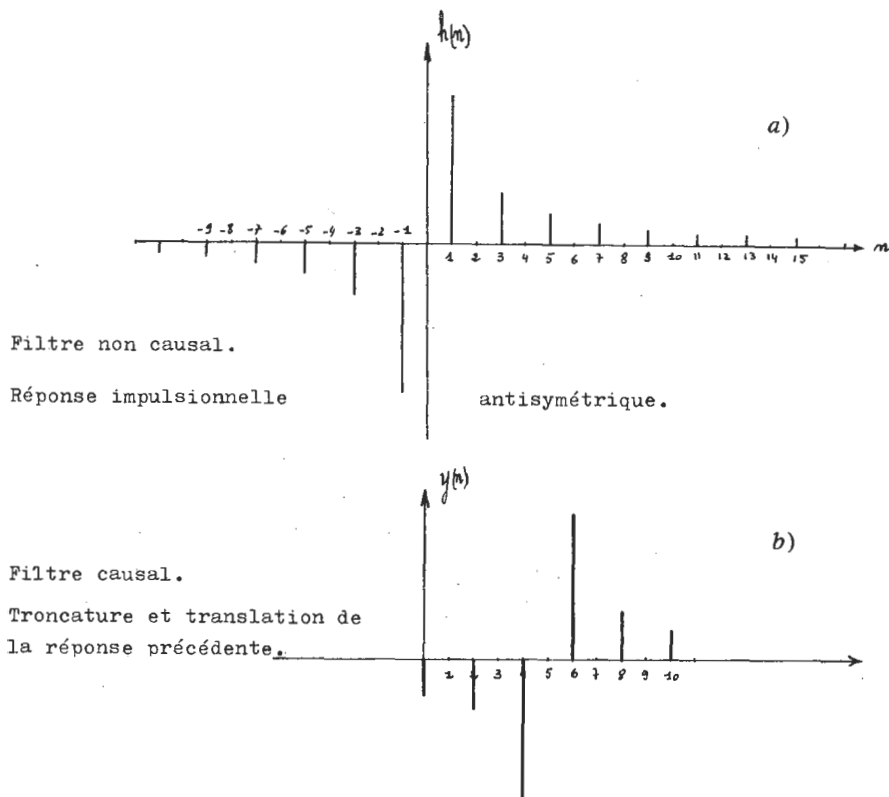


Fig. 20

$$\text{Arg}[H(e^{j\omega})] = \begin{cases} -\frac{\pi}{2} - 5\omega & \text{pour } \omega \in]0, \pi[\\ +\frac{\pi}{2} - 5\omega & \text{pour } \omega \in]-\pi, 0[. \end{cases}$$

(fig. 21).

III.C.3. Le schéma de la fig. 12 du texte suppose que l'on n'a conservé que 4 coefficients non nuls de la réponse impulsionnelle originelle, alors que les fig. 20 b et 21 correspondraient à 6 coefficients non nuls.

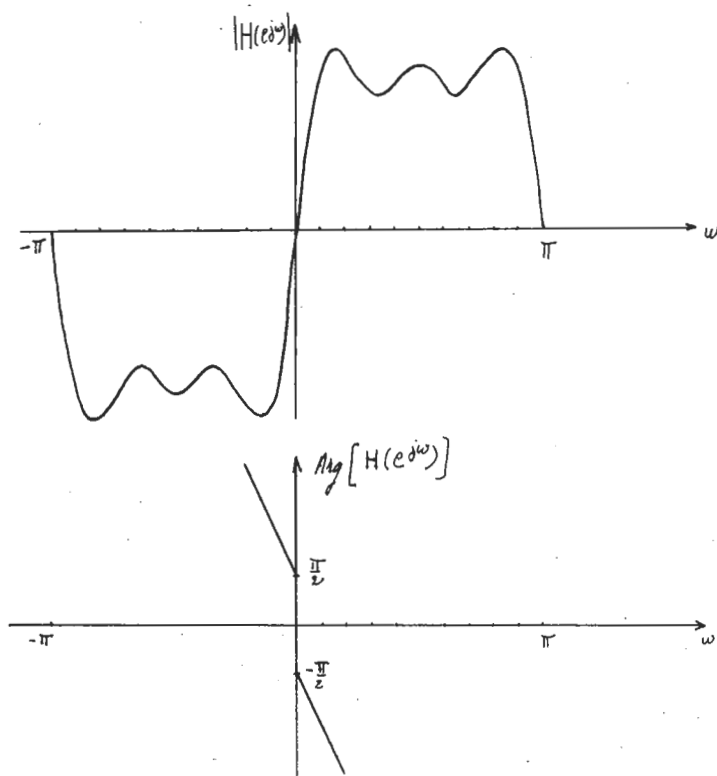


Fig. 21

En reprenant le cas étudié dans le texte, et en posant : $Y(z) = H(z) \cdot X(z)$ d'une part, $W(z) = G(z) \cdot X(z)$ d'autre part, on trouve :

$$H(e^{j\omega}) = -\frac{4j}{\pi} \cdot e^{-3j\omega} \left[\sin \omega + \frac{\sin(3\omega)}{3} \right]$$

$$G(e^{j\omega}) = k \cdot e^{-3j\omega}.$$

Du fait du changement de signe de l'expression entre crochets pour $\omega = 0$, $y(n)$ est en quadrature retard sur $x(n)$ pour $\omega > 0$, et en quadrature avance pour $\omega < 0$.

La condition de phase souhaitée pour réaliser un filtre de Hilbert est donc parfaitement réalisée.

$$F_c = \frac{1}{4 T_e}; \quad F_c - \Delta F = \frac{1}{8 T_e} = F_{\min}; \quad F_{\max} = F_c + \Delta F = \frac{3}{8 T_e}.$$

$$\omega_c = \Omega_c T_e = \frac{\pi}{2}; \quad \omega_{\min} = \frac{\pi}{4}; \quad \omega_{\max} = \frac{3\pi}{4}.$$

Lorsque le coefficient α vaut $\frac{1}{3}$, la variation maximale du module de H , exprimée par η , vaut 0,817.

Pour cette valeur de α , en effet $|H_{\min}| = 0,849$; valeur obtenue pour $\omega = \frac{\pi}{2} \cdot |H_{\max}| = 1,20$ et cette valeur est obtenue pour

$$\omega = \frac{\pi}{4}.$$

III.C.4. Soit $y = \sin \omega + \alpha \sin 3\omega$:

$$\frac{dy}{d\omega} = \cos \omega + 3\alpha \cos 3\omega; \quad \frac{dy}{d\omega} = 0 \quad \text{pour} \quad \alpha = -\frac{\cos \omega_0}{3 \cos (3\omega_0)}.$$

$\frac{d^2y}{d\omega^2} = -(\sin \omega + 9\alpha \sin 3\omega)$. Si nous donnons à α la valeur qui assure un extrémum en ω_0 , on trouve :

$$\left(\frac{d^2y}{d\omega^2} \right)_{\omega = \omega_0} = -\sin \omega_0 \left[1 - 3 \frac{\operatorname{tg}(3\omega_0)}{\operatorname{tg} \omega_0} \right].$$

Entre $\frac{\pi}{4}$ et $\frac{\pi}{2}$, $-\sin \omega_0$ est négatif. Le terme entre crochets, lui, est positif sur presque tout l'intervalle. (Pour ω_0 très proche de $\frac{\pi}{2}$, en effet, $3 \operatorname{tg}(3\omega_0)$ devient supérieur à $\operatorname{tg} \omega_0$, mais

ceci n'a lieu que pour $\omega_0 > \frac{\pi}{2} (1 - \epsilon)$ avec $\epsilon = 1,144 \cdot 10^{-3}$). Donc, en général, l'extrémum qui est réalisé en ω_0 est un maximum.

Dans ces conditions :

$$|H(e^{j\omega_0})| = \frac{4}{\pi} \left(\sin \omega_0 - \frac{\cos \omega_0}{3} \cdot \operatorname{tg} 3\omega_0 \right)$$

est la valeur du maximum.

$$|H(e^{j\omega_c})| = \frac{4}{\pi} \left(1 + \frac{\cos \omega_0}{3 \cos(3\omega_0)} \right)$$

est la valeur prise par le module

de la fonction de transfert en ω_c , au milieu de la bande passante.

$$|H(e^{j\omega_c/2})| = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \left[1 - \frac{\cos \omega_0}{3 \cdot \cos(3\omega_0)} \right] \text{ est la valeur prise}$$

par le module de la fonction de transfert aux extrémités $\frac{\pi}{4}$

et $\frac{3\pi}{4}$ de la bande envisagée.

Au lieu de représenter les variations de ces trois grandeurs, nous donnerons un tableau de leurs variations simultanées, sur lequel nous avons souligné les valeurs de $|H|_{\min}$.

position du maximum. ω_0 , en rad.	α	valeurs extrê- mes de H . $\frac{\pi}{4} \cdot H(e^{j\frac{\pi}{4}}) $	valeur du maximum. $\frac{\pi}{4} \cdot H(e^{j\omega_0}) $	valeur centrale $\frac{\pi}{4} \cdot H(e^{j\frac{\pi}{2}}) $	facteur d'ondulation η'
$\pi/4 = 0,7854$	0,3333	0,943	0,943	<u>0,667</u>	0,817
0,90	0,2292	0,869	0,881	<u>0,771</u>	0,299
1,0	0,1820	0,835	0,867	<u>0,818</u>	0,128
1,025	0,1734	0,830	0,8663	<u>0,8266</u>	0,102
1,031	0,1718	<u>0,828</u>	0,8662	<u>0,828</u>	0,098
1,037	0,1697	<u>0,827</u>	0,8661	0,830	0,101
$\pi/3 = 1,047$	0,1667	<u>0,825</u>	0,8660	0,833	0,106
1,10	0,1530	<u>0,815</u>	0,867	0,847	0,136
$3\pi/8 = 1,178$	0,1381	<u>0,805</u>	0,871	0,862	0,174
$5\pi/12 = 1,309$	0,1220	<u>0,793</u>	0,880	0,878	0,232
1,50	0,1119	<u>0,786</u>	0,888	0,888	0,273

Ce tableau fait clairement apparaître que la valeur optimale de α est 0,1718. Il lui correspond le graphe de la fig. 22.

III.D.1. Notons $Q_m(n)$ la charge qui se trouve à la date nT_e sous la cellule m . (Ainsi la charge de la première cellule vaut q à la date T_e , $q\epsilon$ à la date $2T_e$, etc.). Entre les dates nT_e et $(n+1)T_e$, la charge $q_m(n) = (1-\epsilon) \cdot Q_m(n)$ est transférée à la cellule suivante tandis que la cellule m reçoit $(1-\epsilon)Q_{m-1}(n)$ de la cellule précédente.

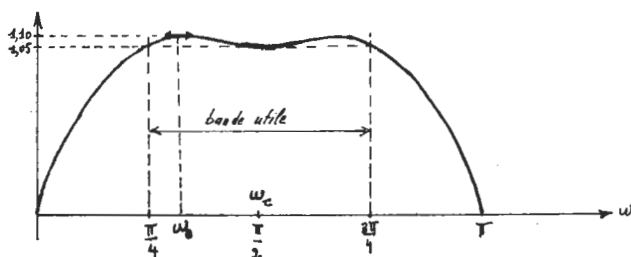


Fig. 22

On a donc $Q_m(n+1) = \varepsilon Q_m(n) + (1-\varepsilon) \cdot Q_{m-1}(n)$.

Pour la cellule n° 1, on a, particulièrement : $Q_1(n) = q \varepsilon^{n-1}$.

En nous limitant à 4 cellules, et en normalisant à 1 la charge apportée à la cellule n° 1 entre les dates 0 et T_e , on peut dresser le tableau de charges $Q_m(n)$ de chaque cellule.

Date $n T_e$ n	N° de la cellule 1	2	3	4
1	1	0	0	0
2	ε	$(1-\varepsilon)$	0	0
3	ε^2	$2\varepsilon(1-\varepsilon)$	$(1-\varepsilon)^2$	0
4	ε^3	$3\varepsilon^2(1-\varepsilon)$	$3\varepsilon(1-\varepsilon)^2$	$(1-\varepsilon)^3$
5	ε^4	$4\varepsilon^3(1-\varepsilon)$	$6\varepsilon^2(1-\varepsilon)^2$	$4\varepsilon(1-\varepsilon)^3$
6	ε^5	$5\varepsilon^4(1-\varepsilon)$	$10\varepsilon^3(1-\varepsilon)^2$	$10\varepsilon^2(1-\varepsilon)^3$
7	ε^6	$6\varepsilon^5(1-\varepsilon)$	$15\varepsilon^4(1-\varepsilon)^2$	$20\varepsilon^3(1-\varepsilon)^3$
8	ε^7	$7\varepsilon^6(1-\varepsilon)$	$21\varepsilon^5(1-\varepsilon)^2$	$35\varepsilon^4(1-\varepsilon)^3$
9	ε^8	$8\varepsilon^7(1-\varepsilon)$	$28\varepsilon^6(1-\varepsilon)^2$	$56\varepsilon^5(1-\varepsilon)^3$
—	—	—	—	—

Prenons un cas particulier : $Q_4(9) = 56 \varepsilon^5 (1-\varepsilon)^3$.

Cette expression est de la forme :

$$Q_N(N+p) = \frac{(N+p-1)!}{(N-1)! p!} \varepsilon^5 (1-\varepsilon)^{N-1}.$$

En effet, $N = 4$, $p = 5$ et l'on a bien $\frac{8!}{3!5!} = 56$.

La formule proposée est donc vraie [en ce qui concerne $Q_m(n)$ et non $q_m(n)$] pour les faibles valeurs de N et de m .

L'équation traduisant le bilan des charges permet de montrer très facilement qu'elle est vraie pour tout N et pour tout m .

Si $q_N(n)$ est la charge qui sort du dernier étage entre les dates nT_e et $(n+1)T_e$, elle satisfait à la relation :

$$q_N(N+p) = \frac{(N+p-1)!}{(N-1)!p!} \cdot \varepsilon^p \cdot (1-\varepsilon)^N \cdot q.$$

Pour $N = 256$ et $\varepsilon = 4 \cdot 10^{-4}$, la première charge que transmet la dernière cellule est transmise après la date $256 T_e$. Elle vaut $0,902 q$.

Au 257^e coup d'horloge, la charge transmise vaut $0,092 q$.

On peut négliger les suivantes :

Pour $N = 256$ et $\varepsilon = 4 \cdot 10^{-3}$, la première charge transmise correspond, comme précédemment, à $p = 0$. Elle vaut :

$$(1-\varepsilon)^{256} \cdot q = 0,358 q = q_N(256).$$

De même : $q_N(257) = 0,367 q$,

$$q_N(258) = 0,189 q,$$

$$q_N(259) = 0,065 q,$$

$$q_N(260) = 0,017 q.$$

Les charges suivantes sont négligeables.

III.D.2. De l'équation :

$$q_m(n) = \varepsilon q_m(n-1) + (1-\varepsilon) q_{m-1}(n-1),$$

on déduit, en notant $Q_m(z)$ la transformée en z de la séquence $\{q_m(n)\}$:

$$Q_m(z) = \varepsilon \cdot Q_m(z) \cdot z^{-1} + (1-\varepsilon) \cdot Q_{m-1}(z) \cdot z^{-1}.$$

Soit :

$$Q_m(z) = Q_{m-1}(z) \cdot \frac{(1-\varepsilon) \cdot z^{-1}}{1-\varepsilon \cdot z^{-1}}.$$

Ou encore, pour N cellules :

$$H_N(z) = \left[\frac{(1-\varepsilon) \cdot z^{-1}}{1-\varepsilon \cdot z^{-1}} \right]^N$$

$$|H_N(e^{j\omega})| = \frac{(1 - \varepsilon)^N}{(1 + \varepsilon^2 - 2\varepsilon \cos \omega)^{N/2}}.$$

La fig. 23 (a et b) représente les variations de cette fonction pour $N = 256$ et pour les deux valeurs de ε proposées.

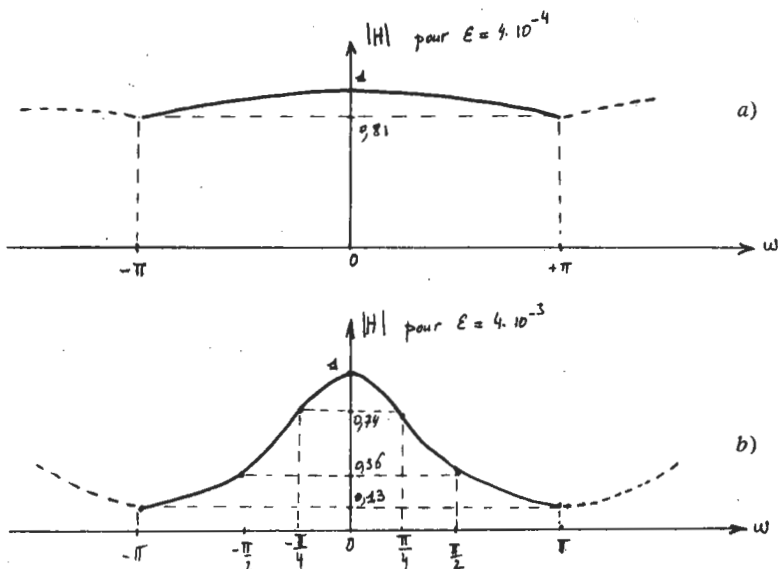


Fig. 23

Dans ce dernier cas, on peut considérer que la ligne à retard agit comme un filtre passe-bas assez sélectif.

$$\begin{aligned} \text{Arg}[H(e^{j\omega})] &= -N\omega - N \cdot \text{Arc tg} \left(\frac{\varepsilon \sin \omega}{1 - \varepsilon \cos \omega} \right) \\ &\simeq -N \cdot (\omega + \varepsilon \sin \omega). \end{aligned}$$

III.D.3. La fonction de transfert $H_i(z)$ d'un « étireur » idéal vaut :

$$\begin{aligned} H_i(e^{j\omega}) &= \sum_{m=1}^N e^{-mj\omega} = e^{-j\omega} \cdot \frac{1 - e^{jN\omega}}{1 - e^{j\omega}} \\ |H_i(e^{j\omega})| &= \frac{\sin(N\omega/2)}{\sin(\omega/2)}. \end{aligned}$$

Dans le cas d'un « étireur » réel, d'efficacité de transfert ε , on a :

$$H_r(e^{j\omega}) = \sum_{m=1}^N \left[\frac{(1-\varepsilon)e^{-j\omega}}{1-\varepsilon \cdot e^{-j\omega}} \right]^m.$$

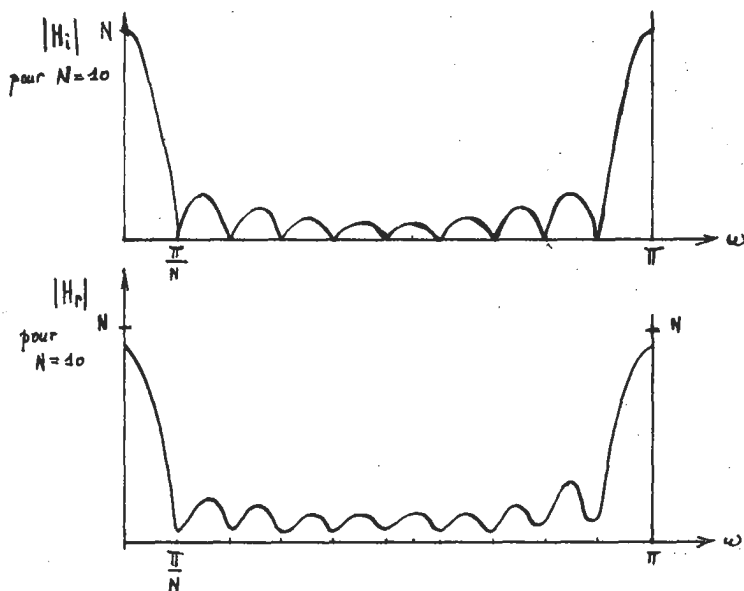


Fig. 24

R. MOREAU (Bordeaux).

SOMMAIRE du supplément au N° 661

(février 1984)

Pages

Concours général 1983 :

Problème de sciences physiques (Annie REMANDE et les membres du jury)	1
--	----------

C.A.P.E.S. 1983 :

Problème de physique (R. JULLIEN et A.-M. QUITTET)	29
Problème de chimie (André DURUPHTY)	61

Agrégations 1983 :

Option physique (H. GIÉ, A. NEVEU)	91
Option chimie (M^{me} D. OLIVIER, MM. C. MESNIL, R. PRUNET, J. SARRAZIN)	129
Option physique appliquée (R. MOREAU)	177

Renseignements divers	I à VIII
------------------------------------	-----------------

Le Directeur de la Publication : D. MAURAS

Imprimerie Hallépée - 169, rue Lecourbe, Paris

Dépôt légal : 1^{er} trimestre 1984

Numéro Commission paritaire : 62628

