

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.

J.-Cl. HERPIN.

SESSION DE 1988

Agrégation

PROBLEME DE PHYSIQUE

Option Physique

Epreuve C

(Durée : 6 heures)

SOLUTION

PIEGE DE PENNING

1. MOUVEMENT (NON RELATIVISTE) ET STABILITÉ D'UN ÉLECTRON DANS UN PIÈGE DE PENNING.

1.1. La loi de la dynamique s'écrit :

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e \mathbf{v} \wedge \mathbf{B} \quad \text{ou} : \quad \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \vec{\omega}_c \wedge \mathbf{v}.$$

En projection sur les axes :

$$\ddot{x} = -\omega_c \dot{y}; \quad \dot{y} = \omega_c \dot{x} \quad \text{et} \quad \ddot{z} = 0.$$

Parallèlement à Oz : $\ddot{z} = 0$; le mouvement est uniforme.

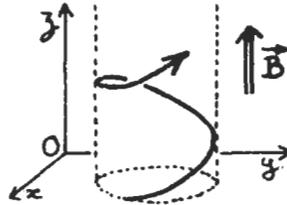
Parallèlement à Oxy , $u = x + iy$ vérifie l'équation différentielle : $\ddot{u} = i\omega_c \dot{u}$, dont la solution générale est :

$$\dot{u} = \dot{u}_0 \exp(i\omega_c t)$$

$$u = \frac{\dot{u}_0}{i\omega_c} [\exp(i\omega_c t) - 1] + u_0$$

u_0 et \dot{u}_0 constantes complexes déterminées par les conditions initiales ($u_0 = x_0 + iy_0$ et $\dot{u}_0 = \dot{x}_0 + i\dot{y}_0$).

La trajectoire, en projection sur Oxy , est un cercle de rayon $R (= |\dot{u}_0|/\omega_c)$ parcouru dans le sens direct avec une vitesse angulaire ω_c .



Le mouvement complet est la composition du mouvement circulaire uniforme dans Oxy et du mouvement rectiligne uniforme le long de Oz . La trajectoire est une hélice à base circulaire, de pas constant, d'axe parallèle à \mathbf{B} parcourue à vitesse constante :

$$\omega_c = 1,054 \cdot 10^{12} \text{ rad. s}^{-1} \quad (f_c = 167,7 \text{ GHz}).$$

1.2. Equation de POISSON : $\Delta V = -\rho/\epsilon_0$ (électrostatique) :

$$\Delta V = \frac{V_0}{4d^2} (4 - 2 - 2) = 0, \quad \rho \text{ est nul entre les électrodes.}$$

$$\text{Sur l'axe } Oz : V(z) = \frac{V_0}{2d^2} z^2.$$

Dans le plan Oxy , à une distance r de l'axe Oz :

$$V(r) = -\frac{V_0}{4d^2} r^2.$$

Equipotentielles : $2z^2 - r^2 = K = \text{constante}$ (faisceau d'hyperboles d'asymptotes : $z = \pm r/\sqrt{2}$).

Pour obtenir un champ de potentiel donné, vérifiant $\Delta V = 0$, dans un volume donné, il suffit d'imposer le potentiel sur la



(dans le cas $V_0 > 0$)

Hyperboloïdes
à deux nappes à une nappe

surface délimitant le dit volume. L'unicité à l'intérieur est assurée par le théorème de DIRICHLET.

Il est matériellement impossible de réaliser des électrodes infinies pour fixer le potentiel sur deux hyperboloïdes. Cependant, on s'efforce expérimentalement de prendre deux portions d'hyperboloïdes assez bien « emboîtées » pour limiter les effets de bord.

Dans le dispositif proposé, les coupelles auront la forme d'un hyperboloïde à deux nappes (potentiel V_1), l'électrode annulaire celle d'un hyperboloïde à une nappe (potentiel V_2). Le générateur impose : $V_0 = V_1 - V_2$ c'est-à-dire :

$$V_0 = V(0, 0, z_0) - V(0, r_0, 0) = \frac{V_0}{4d^2} (2z_0^2 + r_0^2).$$

On obtient : $4d^2 = 2z_0^2 + r_0^2$.

Et en prenant, par exemple, $V_1 = V_0/2$ et $V_2 = -V_0/2$, on trouve : $z_0 = d$ et $r_0 = d\sqrt{2}$.

1.3. Les équations du mouvement s'écrivent :

$$m \frac{dv}{dt} = (-e)(-\text{grad } V)$$

$$m \ddot{x} = -e \frac{V_0}{2d^2} x, \quad m \ddot{y} = -e \frac{V_0}{2d^2} y, \quad m \ddot{z} = e \frac{V_0}{d^2} z.$$

L'équation différentielle du mouvement axial est :

$$\ddot{z} - \frac{eV_0}{m d^2} z = 0.$$

Les solutions divergent pour V_0 positif. Le mouvement axial ne pourra donc être confiné que si V_0 est négatif, on obtient :

$$z + \omega_z^2 z = 0; \text{ avec : } \omega_z^2 = -\frac{e V_0}{m d^2} \left(= \frac{e |V_0|}{m d^2} \text{ avec } V_0 < 0 \right). \text{ Il}$$

s'agit de l'équation d'un mouvement sinusoïdal de pulsation ω_z , centré en $z = 0$.

Dans le cas où V_0 est négatif, le mouvement transversal (sur Ox et Oy) diverge.

La situation obtenue à l'aide du champ électrique quadrupolaire est alors en quelque sorte l'opposé de celle qui résultait du champ magnétique (axial non borné, transversal borné), d'où l'idée de superposer les deux champs pour essayer de piéger les électrons.

Numériquement : $\omega_z = 4,42 \cdot 10^8 \text{ rad. s}^{-1}$ ($f_z = 70,3 \text{ MHz}$).

1.4. Les équations du mouvement sont maintenant :

$$m \frac{dv}{dt} = (-e)(-\text{grad } V) + (-e) \mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} m \ddot{x} = -\frac{e V_0}{2 d^2} x - e B \dot{y} \\ m \ddot{y} = -\frac{e V_0}{2 d^2} y + e B \dot{x} \\ m \ddot{z} = \frac{e V_0}{d^2} z \end{array} \right.$$

ou bien :

$$\left\{ \begin{array}{l} \ddot{x} = \frac{\omega_z^2}{2} x - \omega_c \dot{y} \end{array} \right. \quad (\text{T 1})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \ddot{y} = \frac{\omega_z^2}{2} y + \omega_c \dot{x} \end{array} \right. \quad (\text{T 2})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \ddot{z} = -\omega_z^2 z \end{array} \right. \quad (\text{équation A}).$$

L'équation du mouvement axial (A) n'est pas modifiée par la présence du champ magnétique, la stabilité axiale correspond toujours à V_0 négatif.

En effectuant la combinaison (T1) + i (T2), on trouve :

$$\ddot{q} - i\omega_c \dot{q} - \frac{\omega_z^2}{2} q = 0 \quad (\text{équation T}).$$

Les solutions de cette équation sont de la forme $q = K \exp(st)$ où s est racine de :

$$s^2 - i\omega_c s - \frac{1}{2}\omega_z^2 = 0. \quad (\text{équation T'})$$

Le discriminant $\Delta (= -\omega_c^2 + 2\omega_z^2)$ est négatif ($\omega_c = 1,054 \cdot 10^{12}$ rad.s⁻¹ et $\omega_z = 4,42 \cdot 10^8$ rad.s⁻¹), les deux valeurs de s sont :

$$s = \frac{i\omega_c}{2} \pm \frac{i}{2} \sqrt{\omega_c^2 - 2\omega_z^2}.$$

Et, en passant aux pulsations ($s = i\omega'_c$ ou $i\omega_m$) :

$$\omega'_c = \frac{1}{2}(\omega_c + \sqrt{\omega_c^2 - 2\omega_z^2})$$

légèrement inférieure à ω_c ,

$$\omega_m = \frac{1}{2}(\omega_c - \sqrt{\omega_c^2 - 2\omega_z^2}).$$

(Le produit des racines de l'équation vaut :

$$-\omega'_c \omega_m = -\frac{1}{2}\omega_z^2;$$

on a donc : $\omega_m = \frac{\omega_z^2}{2\omega'_c}$. La somme vaut : $i\omega'_c + i\omega_m = i\omega_c$

soit : $\omega'_c = \omega_c - \omega_m$). En ne gardant que le premier ordre en

$\left(\frac{\omega_z}{\omega_c}\right)^2$, on trouve :

$$\omega'_c \approx \omega_c \left(1 - \frac{\omega_z^2}{2\omega_c^2}\right) \quad \text{et} \quad \omega_m \approx \frac{\omega_z^2}{2\omega_c}.$$

Numériquement :

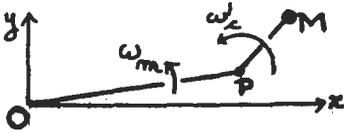
$$\omega'_c = \omega_c(1 - 0,9 \cdot 10^{-7}) = 1,054 \cdot 10^{12} \text{ rad.s}^{-1}$$

$$\omega_m = 9,26 \cdot 10^4 \text{ rad.s}^{-1} \quad (f_m = 14,74 \text{ kHz}).$$

On remarque : $\omega_m \ll \omega_z \ll \omega'_c \approx \omega_c$.

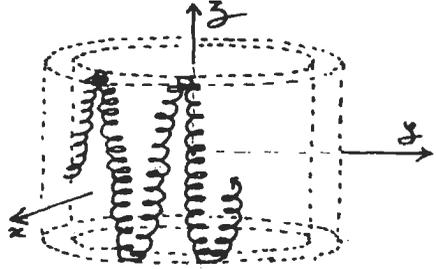
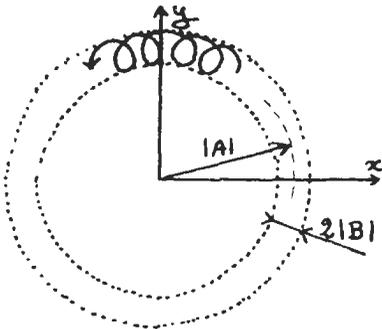
La solution générale de l'équation T est donc :

$\vartheta = A \exp(i \omega_m t) + B \exp(i \omega'_c t)$ [A et B : constantes complexes déterminées par les conditions initiales]. Le mouvement peut être vu comme la composition de deux mouvements circulaires uniformes.



$$OP = |A| \quad \text{et} \quad PM = |B|.$$

Les dessins demandés s'obtiennent en remarquant que PM, (plus petit que OP d'après l'énoncé), tourne beaucoup plus vite que ce dernier alors que l'oscillation suivant Oz se fait avec une pulsation intermédiaire.



La très légère diminution de la fréquence cyclotron vient du fait que la force radiale due au champ électrique est répulsive et réduit très légèrement, en moyenne, la force due au champ magnétique.

1.5. La stabilité axiale (équation A) n'est pas affectée par le champ magnétique. La stabilité transversale est réalisée dès que les solutions de l'équation T restent bornées, c'est-à-dire si les racines de l'équation T' ont toutes une partie réelle négative ou nulle. Cette condition est ici remplie quand le discriminant Δ est négatif, soit :

$$-\omega_c^2 + 2\omega_z^2 < 0 \quad \text{ou} : \quad \omega_c > \omega_z \sqrt{2}$$

et, en explicitant les pulsations :

$$B > B_{\text{critique}} = \sqrt{\frac{2m|V_0|}{e d^2}}.$$

2. COUPLAGE AU MILIEU EXTÉRIEUR : AMORTISSEMENTS ET DÉTECTION DES DIVERSSES COMPOSANTES DU MOUVEMENT.

2.1. Dissipation par rayonnement.

a) La vitesse de phase a pour expression :

$$v_{\varphi} = \frac{\omega}{k} = \omega \frac{\lambda}{2\pi}.$$

On a donc : $\lambda = \frac{2\pi}{\omega} v_{\varphi}$. Numériquement, avec $v_{\varphi} = c$, on obtient :

$$\lambda_c = 1,79 \text{ mm},$$

$$\lambda_z = 4,26 \text{ m},$$

$$\lambda_m = 20,2 \text{ km}.$$

b) Le potentiel vecteur retardé \mathbf{A} d'une charge en mouvement est proportionnel à \mathbf{v} . A grande distance, les termes prépondérants des expressions des champs :

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \text{grad } V \quad \text{et} \quad \mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$$

s'écrivent à partir de $q \frac{d\mathbf{v}}{dt}$ et vérifient les relations de l'onde

plane progressive : $\mathbf{B} = \frac{\mathbf{u} \wedge \mathbf{E}}{c}$ et $\mathbf{u} \cdot \mathbf{E} = 0$ (\mathbf{u} étant le vec-

teur unitaire du sens de propagation). Le vecteur de POYNTING

(= $\mathbf{E} \wedge \frac{\mathbf{B}}{\mu_0}$) est donc proportionnel à $\mathbf{a}^2 = \left(\frac{d\mathbf{v}}{dt}\right)^2$, il en est

de même pour son flux c'est-à-dire pour la puissance rayonnée P.

c) Pour un oscillateur harmonique non amorti linéaire vérifiant $\ddot{z} + \omega_z^2 z = 0$, l'énergie mécanique est constante, égale à :

$$E = \frac{1}{2} m \dot{z}^2 + \frac{1}{2} m \omega_z^2 z^2 = \frac{1}{2} m \omega_z^2 z_{\max}^2 = m \omega_z^2 \langle z^2 \rangle$$

(le symbole $\langle \rangle$ représente la moyenne dans le temps sur une période).

Pour prendre en compte un faible amortissement, on peut écrire : $\frac{dE}{dt} \approx -\langle P \rangle$ où $\langle P \rangle$ est la moyenne de la puissance dissipée sur une période (ou plutôt pseudo-période).

D'après la relation fournie par l'énoncé, on peut écrire :

$$\langle P \rangle = \frac{\mu_0 e^2}{6 \pi c} \langle a^2 \rangle \approx \frac{\mu_0 e^2}{6 \pi c} \langle \omega_z^4 z^2 \rangle = \frac{\mu_0 e^2}{6 \pi c} \omega_z^4 \langle z^2 \rangle.$$

On obtient alors pour la constante de temps qui caractérise la diminution de l'énergie :

$$\left(E = E_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_z}\right); \frac{dE}{dt} = -\frac{E_0}{\tau_z} \exp\left(-\frac{t}{\tau_z}\right) \right) :$$

$$\tau_z = -E \left/ \left(\frac{dE}{dt} \right) \right. = \frac{E}{\langle P \rangle} = \frac{6 \pi m c}{\mu_0 e^2 \omega_z^2}.$$

d) Un raisonnement analogue dans le cas d'une charge décrivant un cercle de rayon R (sous l'action d'un champ magnétique) donne :

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 R^2$$

$$\langle P \rangle = P = \frac{\mu_0 e^2}{6 \pi c} a^2 = \frac{\mu_0 e^2}{6 \pi c} \omega^4 R^2$$

et :

$$\tau = \frac{E}{P} = \frac{3 \pi m c}{\mu_0 e^2 \omega^2}.$$

e) Numériquement, on obtient :

$$\tau_z = 8,2 \cdot 10^5 \text{ s} = 10 \text{ jours},$$

$$\tau'_c = \frac{3 \pi m c}{\mu_0 e^2 \omega'_c{}^2} = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ s}$$

et en utilisant pour τ_m l'expression correspondant au mouvement

$$\text{circulaire : } \tau_m = \frac{3 \pi m c}{\mu_0 e^2 \omega_m^2} = 9,3 \cdot 10^{12} \text{ s} = 300 \text{ 000 ans}.$$

Le mouvement à la fréquence cyclotron s'amortit assez vite, ce qui justifie l'indication donnée par l'énoncé à la question 1.4. d. pour effectuer le dessin de la trajectoire. Au bout de quelques dixièmes de secondes, la composante du mouvement à la pulsation ω'_c disparaît, il ne reste alors que les deux mouvements axial (oscillatoire) et magnétron (transversal circulaire uniforme, d'axe Oz).

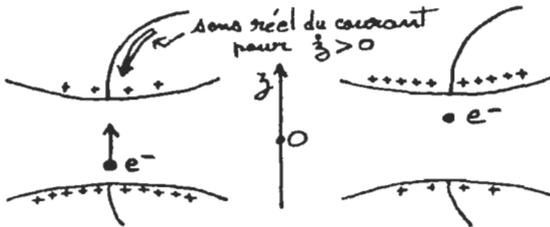
f) La longueur d'onde du rayonnement responsable de l'amortissement τ'_c est du même ordre de grandeur que la dimension de la cavité métallique qui constitue le piège (1,79 mm). L'expression de la puissance rayonnée par une charge isolée dans le vide ne peut donc, ici, fournir qu'une indication grossière d'ordre de grandeur. Il apparaît en fait un couplage avec la cavité qui diminue beaucoup l'amortissement.

2.2. Détection électrique de la résonance axiale.

a) La fréquence axiale (70 MHz) est dans le domaine radio, sa détection et l'étude du signal qui lui correspond ressortent d'une technologie très bien maîtrisée. La fréquence cyclotron (170 GHz) est beaucoup plus difficile à étudier du fait, au moins, des phénomènes de propagation.

b) La longueur d'onde λ_z (4,3 m) est très grande devant les dimensions de la cavité, on peut donc négliger les retards dus à la propagation et raisonner à chaque instant comme en électrostatique (ici : premier ordre non nul).

Aux charges déjà présentes sur les électrodes en l'absence d'électron piégé vont se superposer celles que celui-ci induit par influence. En ne représentant que ces charges supplémentaires :



On remarque, avec les conventions de signe de la fig. 2 de l'énoncé, que I et \dot{z} sont de signes opposés.

c) Loi d'Ohm aux bornes de R : $U = RI$.

Champ électrique associé à U : $E' = -\frac{U}{2d}$ (champ uni-

forme variable se superposant au champ quadrupolaire constant).

Force due à E' : $f = (-e) \left(-\frac{U}{2d} \right) = \frac{eRI}{2d}$ (valeur algébrique sur Oz).

d) L'énergie dissipée sous forme d'effet Joule dans la résistance provient de la diminution d'énergie cinétique de l'électron. En termes de puissances : $RI^2 = -\frac{d}{dt} (E_{cinétique})$.

Le théorème de l'énergie cinétique permet d'écrire :

$$\frac{d}{dt} (E_{cinétique}) = f\dot{z}.$$

D'où :

$$RI^2 = -f\dot{z} = -\frac{eRI}{2d} \dot{z} \text{ soit : } I = -\frac{e}{2d} \dot{z}.$$

On retrouve le signe moins prévu en 2.2. b., on n'a pas tenu compte de la force due au champ quadripolaire car elle s'élimine dans le bilan.

Un bilan plus fouillé peut en effet s'écrire (en notant V_{qu} et E_{qu} le potentiel et le champ quadrupolaires) :

$$\begin{aligned} RI^2 &= -\frac{d}{dt} (E_{cinétique} + (-e)V_{qu} + E_{interaction\ influence}), \\ &\approx -\frac{d}{dt} (E_{cinétique} - eV_{qu}) \text{ en négligeant l'énergie poten-} \end{aligned}$$

tielle d'interaction de l'électron avec les charges supplémentaires induites par influence.

Le théorème de l'énergie cinétique contient alors un terme de plus :

$$\frac{d}{dt} (E_{cinétique}) = (f - eE_{qu})\dot{z} \text{ [} f \text{ : force due aux charges induites].}$$

On obtient :

$$RI^2 \approx -f\dot{z} + e(E_{qu}\dot{z} + \frac{d}{dt} V_{qu}).$$

En suivant la particule :

$$\frac{d}{dt} V_{qu} = \frac{d V_{qu}}{dz} \cdot \dot{z} = -E_{qu} \dot{z}.$$

Il reste : $RI^2 \approx -f\dot{z}$.

On peut aussi présenter le phénomène ainsi : la force due au champ E_{qu} impose le mouvement en première approximation, la force due aux charges induites dissipe l'énergie mécanique et doit intervenir comme un terme d'amortissement.

e) L'équation du mouvement de l'électron dans le piège devient : $m \ddot{z} = -e E_{qu} + f$.

E_{qu} : champ quadripolaire sur l'axe Oz. D'après la question 1.3. :

$$E_{qu} = E_z = -\frac{V_0}{d^2} z = \frac{m}{e} \omega_z^2 z$$

f : force due aux charges induites. D'après la question précédente :

$$f = \frac{e RI}{2d} = -\frac{e^2 R}{4d^2} \dot{z}.$$

L'équation du mouvement devient :

$$\ddot{z} + \frac{Re^2}{4m d^2} \dot{z} + \omega_z^2 z = 0.$$

La constante de temps d'amortissement de l'énergie peut être identifiée grâce à l'expression habituelle de l'équation de l'oscil-

lateur harmonique : $\ddot{z} + \frac{1}{\tau'_z} \dot{z} + \omega_z^2 z = 0$ (faiblement amorti :

z est en $\exp\left(-\frac{t}{2\tau'_z}\right)$ et l'énergie est en $\exp\left(-\frac{t}{\tau'_z}\right)$

comme z^2), d'où :

$$\tau'_z = \frac{4m d^2}{Re^2}.$$

f) Numériquement :

$$\gamma_z = \frac{Re^2}{4m d^2} = 125 \text{ s}^{-1} \text{ et } Q = 3,54 \cdot 10^6.$$

2.3. Oscillations forcée et détection synchrone.

a) Le signal mesuré est relié à z par : $S = RI + v_B \approx RI$

(bruit thermique négligé) et $I = -\frac{e}{2d} z$. D'où :

$$S = -\frac{Re}{2d} z.$$

En notation complexe, les amplitudes vérifient :

$$Z(-\omega^2 + i\gamma_z \omega + \omega_z^2) = -\frac{e}{2md} V_M$$

$$\begin{aligned} \mathcal{S} &= \frac{Re}{2d} (i\omega Z) = \frac{Re^2 V_M}{4m d^2} \frac{i\omega}{\omega_z^2 - \omega^2 + i\gamma_z \omega} = \dots \\ &\dots \frac{i\gamma_z \omega}{\omega_z^2 - \omega^2 + i\gamma_z \omega} V_M \end{aligned}$$

ou encore :

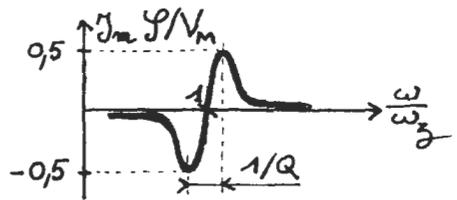
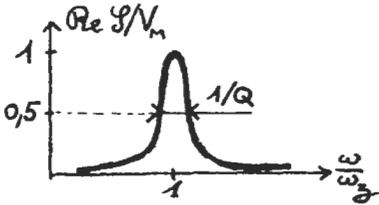
$$\mathcal{S}(\omega) = \frac{1}{1 + iQ \left(\frac{\omega}{\omega_z} - \frac{\omega_z}{\omega} \right)}$$

En phase :

$$\Re(\mathcal{S}(\omega)) = \left(1 + Q^2 \left(\frac{\omega}{\omega_z} - \frac{\omega_z}{\omega} \right)^2 \right)^{-1}$$

En quadrature :

$$\Im(\mathcal{S}(\omega)) = -Q \left(\frac{\omega}{\omega_z} - \frac{\omega_z}{\omega} \right) \times \left(1 + Q^2 \left(\frac{\omega}{\omega_z} - \frac{\omega_z}{\omega} \right)^2 \right)^{-1}$$



Les courbes fournissent γ_z et ω_z (et $Q = \omega_z/\gamma_z$).

b) Le signal peut s'écrire :

$$S(t) = \Re \mathcal{S} \cos \omega t - \Im \mathcal{S} \sin \omega t.$$

Le produit par une tension de phase variable et de même pulsation vaut :

$$\begin{aligned} S(t) \times U_0 \cos(\omega t + \varphi) &= S(t) U_0 [\cos \varphi \cos \omega t - \sin \varphi \sin \omega t] \\ &= U_0 [\Re e \delta \cos^2 \omega t \cos \varphi + \dots \\ &\dots \Im m \delta \sin^2 \omega t \sin \varphi - (\Re e \delta \sin \varphi + \Im m \delta \cos \varphi) \sin \omega t \cos \omega t]. \end{aligned}$$

Le filtre passe-bas proposé par l'énoncé fournit la composante continue du développement de Fourier du signal :

$$(\cos^2 \omega t \rightarrow \frac{1}{2}, \sin^2 \omega t \rightarrow \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \sin \omega t \cos \omega t \rightarrow 0).$$

$$\text{Le signal obtenu est donc : } \frac{U_0}{2} (\Re e \delta \cos \varphi + \Im m \delta \sin \varphi).$$

Pour φ nul, on obtient l'amplitude en phase et pour $\varphi = \pi/2$, l'amplitude en quadrature.

2.4. Etude du bruit thermique.

a) L'équation différentielle rappelée dans l'énoncé de la question 2.3., s'écrit, en l'absence de tension extérieure :

$$\ddot{z}_B(t) + \gamma_z \dot{z}_B(t) + \omega_z^2 z_B(t) = \frac{e}{2 m d} v_B(t).$$

La transformée de Fourier de cette relation donne :

$$\tilde{z}_B(\omega) [(\omega_z^2 - \omega^2) + i \gamma_z \omega] = \frac{e}{2 m d} \tilde{v}_B(\omega) = \tilde{\varphi}_B(\omega)$$

d'où :

$$\varphi_B(t) = \frac{e}{2 m d} v_B(t).$$

Partant de la relation $\overline{v_B(t) v_B(t + \tau)} = 4 R k_B T \delta(\tau)$ fournie par l'énoncé, on obtient :

$$\overline{\varphi_B(t) \varphi_B(t + \tau)} = \frac{e^2}{4 m^2 d^2} 4 R k_B T \delta(\tau).$$

Puis, avec l'expression de $\gamma_z \left(= \frac{R e^2}{4 m d^2} \right)$ obtenue en 2.2. :

$$\overline{\varphi_B(t) \varphi_B(t + \tau)} = \frac{4 k_B T}{m} \gamma_z \delta(\tau).$$

b) On a écrit, à la question précédente :

$$\tilde{z}_B(\omega) = \tilde{G}(\omega) \tilde{\varphi}_B(\omega)$$

Par transformée de Fourier inverse, on obtient :

$$z_B(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t-u) \varphi_B(u) du \left(\text{ou} \int_{-\infty}^{+\infty} G(u) \varphi_B(t-u) du \right).$$

c) Les calculs peuvent être présentés comme suit :

$$z_B(t) z_B(t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} G(t-u) \varphi_B(u) G(t + \tau - v) \varphi_B(v) du dv.$$

La moyenne sur un grand nombre d'expériences est :

$$\begin{aligned} \overline{z_B(t) z_B(t + \tau)} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} G(t-u) G(t + \tau - v) \overline{\varphi_B(u) \varphi_B(v)} du dv \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} G(t-u) G(t + \tau - v) \frac{4 k_B T}{m} \gamma_z \delta(u-v) du dv. \end{aligned}$$

Puis en intégrant par rapport à v :

$$\left(\int_{-\infty}^{+\infty} f(u, v) \delta(u-v) dv = f(u, u) \right):$$

$$\overline{z_B(t) z_B(t + \tau)} = \frac{4 k_B T}{m} \gamma_z \int_{-\infty}^{+\infty} G(t-u) G(t + \tau - u) du.$$

En posant $x = t-u$ et $F(x) = G(-x)$, on voit apparaître un produit de convolution :

$$\begin{aligned} \overline{z_B(t) z_B(t + \tau)} &= \frac{4 k_B T}{m} \gamma_z \int_{-\infty}^{+\infty} G(x) F(-\tau - x) dx \\ &= \frac{4 k_B T}{m} \gamma_z \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i \omega \tau) \tilde{G}(\omega) \tilde{F}(\omega) \frac{d\omega}{2\pi}. \end{aligned}$$

Puis en remarquant que $\tilde{F}(\omega) = \tilde{G}(-\omega)$, on obtient la formule souhaitée :

$$\overline{z_B(t) z_B(t + \tau)} = \frac{4 k_B T}{m} \gamma_z \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-i \omega \tau) \tilde{G}(\omega) \tilde{G}(-\omega) \frac{d\omega}{2\pi}$$

(on peut changer ω en $(-\omega)$ pour faire disparaître le signe moins dans l'exponentielle).

d) On obtient les calculs suivants :

$$\text{Pour } \tau = 0 : \overline{z_B^2(t)} = \frac{4 k_B T}{m} \gamma_z \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{G}(\omega) \tilde{G}(-\omega) \frac{d\omega}{2\pi}$$

$$\overline{z_B^2(t)} = \frac{2 k_B T}{\pi m} \gamma_z \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{(\omega_z^2 - \omega^2)^2 + \gamma_z^2 \omega^2} = \dots$$

$$\dots \frac{4 k_B T}{\pi m} \gamma_z \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{(\omega_z^2 - \omega^2)^2 + \gamma_z^2 \omega^2}.$$

La fonction à intégrer n'a de valeurs notables qu'au voisinage de ω_z , on peut approximer comme suit ($q q =$ quelques) :

$$\int_0^{\infty} \frac{d\omega}{(\omega_z^2 - \omega^2)^2 + \gamma_z^2 \omega^2} \approx \int_{\omega_z - q q \gamma_z}^{\omega_z + q q \gamma_z} \frac{d\omega}{(\omega_z^2 - \omega^2)^2 + \gamma_z^2 \omega^2}.$$

Sur ce dernier intervalle :

$$(\omega_z^2 - \omega^2)^2 + \gamma_z^2 \omega^2 \approx 4 \omega_z^2 (\omega - \omega_z)^2 + \gamma_z^2 \omega_z^2 :$$

$$\approx \int_{\omega_z - q q \gamma_z}^{\omega_z + q q \gamma_z} \frac{d\omega}{4 \omega_z^2 (\omega - \omega_z)^2 + \gamma_z^2 \omega_z^2}.$$

Puis, en remarquant qu'à l'extérieur de cet intervalle la nouvelle fonction à intégrer ne prend que des valeurs négligeables et que l'on peut élargir le domaine d'intégration sans changer grand-chose :

$$\approx \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{4 \omega_z^2 (\omega - \omega_z)^2 + \gamma_z^2 \omega_z^2} = \dots$$

$$\dots \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\frac{\gamma_z}{2} \frac{dX}{X^2 + 1}}{\gamma_z^2 \omega_z^2 (X^2 + 1)} = \frac{1}{2 \gamma_z \omega_z^2} \times \pi$$

soit enfin :

$$\overline{z_B^2(t)} = \frac{2 k_B T}{m \omega_z^2}$$

ou encore :

$$\frac{1}{2} m \omega_z^2 \overline{z_B^2(t)} = k_B T.$$

La thermalisation annoncée par l'énoncé se trouve ainsi justifiée (à un facteur 2 près, à vrai dire le bon résultat :

$$\frac{1}{2} m \omega_z^2 \overline{z_B^2(t)} = \frac{1}{2} k_B T$$

est obtenu en remplaçant dans l'énoncé de la question 2.4. le terme $4 R k_B T$ par $2 R k_B T$). Le mouvement axial de l'électron se thermalise à la température du circuit de détection. Les autres caractéristiques du circuit de détection, schématisées par R , interviennent dans la dynamique du phénomène mais pas dans l'état d'équilibre final.

e) Numériquement : $\sqrt{\overline{z_B^2(t)}} = 26 \mu\text{m}$.

A la question 2.3. a., nous avons obtenu :

$$Z(-\omega^2 + i \gamma_z \omega + \omega_z^2) = -\frac{e V_M}{2 m d}$$

Pour la valeur efficace de Z à la résonance ($\omega \approx \omega_z$, résonance aiguë), on a :

$$Z_{eff \max} \gamma_z \omega_z = \frac{e V_M}{2 m d} \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Numériquement :

$$V_M = 0,7 \mu\text{V}.$$

Loin de la résonance, la détection synchrone permet d'éliminer une grande partie du bruit lequel domine tant qu'on n'a pas réalisé le filtrage.

2.5. Etude des anharmonicités axiales.

a) En négligeant les harmoniques :

$$z^3 = (A \cos \omega t)^3 = A^3 \left(\frac{3}{4} \cos \omega t + \frac{1}{4} \cos 3 \omega t \right) \approx \frac{3}{4} A^3 \cos \omega t.$$

En reportant dans l'équation différentielle :

$$-\omega^2 A \cos \omega t - \gamma_z \omega A \sin \omega t + \omega_z^2 A \cos \omega t + \dots$$

$$\dots - \frac{3}{4} \lambda \frac{A^3}{d^2} \omega_z^2 \cos \omega t = \Phi_0 \cos(\omega t + \varphi)$$

$$A \left[(\omega_z^2 + \frac{3 \lambda \omega_z^2}{4 d^2} A^2 - \omega^2) \cos \omega t - \gamma_z \omega \sin \omega t \right] = \Phi_0 \cos(\omega t + \varphi).$$

D'où la relation :

$$A^2 [(\omega_z^2 + \alpha' A^2 - \omega^2)^2 + \gamma_z^2 \omega^2] = \Phi_0^2, \text{ avec : } \alpha' = \frac{3 \lambda \omega_z^2}{4 d^2}.$$

b) Avec les notations proposées, l'équation précédente devient :

$$A^2 [(\omega_z^2 + H \varepsilon^2 \omega_z^6 \frac{Y}{\varepsilon^2 \omega_z^4} - \omega_z^2 (1 + X)^2)^2 + \dots \\ \dots \varepsilon^2 \omega_z^4 (1 + X)^2] = \varepsilon^2 \omega_z^4 \frac{A^2}{Y}.$$

En divisant par $A^2 \omega_z^4$:

$$[1 + HY - (1 + X)^2]^2 + \varepsilon^2 (1 + X)^2 = \frac{\varepsilon^2}{Y}.$$

En ne gardant que le second ordre en (ε, H, X) , il reste :

$$(HY - 2X)^2 + \varepsilon^2 = \frac{\varepsilon^2}{Y}.$$

D'où :

$$X_{\pm} = \frac{H}{2} Y \pm \frac{\varepsilon}{2} \sqrt{\frac{1-Y}{Y}}.$$

Les dérivées première et seconde s'écrivent :

$$\frac{dX_{\pm}}{dY} = \frac{H}{2} \pm \frac{\varepsilon}{4} \left(\frac{-1}{Y \sqrt{Y(1-Y)}} \right) \\ \frac{d^2 X_{\pm}}{dY^2} = \pm \frac{\varepsilon}{8} \frac{3-4Y}{Y^2(1-Y)\sqrt{Y(1-Y)}}.$$

Tangente verticale : $Y = 1$, $X_{\pm} = \frac{H}{2}$ (décalage de la résonance).

Asymptote : $Y = 0$, $X_{\pm} = \pm \infty$.

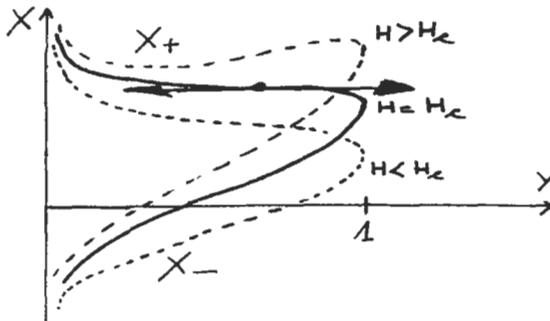
Tangente inflexionnelle horizontale : $Y = \frac{3}{4}$ (d'après dérivée seconde).

$$\frac{H}{2} \pm \frac{\varepsilon}{4} (-1) \frac{16}{3\sqrt{3}} = 0 \text{ (d'après dérivée première), il ne}$$

peut s'agir que de X_+ pour une valeur critique de H : $H_c = \frac{8\varepsilon}{3\sqrt{3}}$.

$$\text{La valeur correspondante de } X \text{ est alors : } X_c = \frac{\varepsilon\sqrt{3}}{2}.$$

Les courbes ont l'allure suivante :



L'échelle est plus grande sur l'axe OX que sur l'axe OY.

c) On revient aux grandeurs dimensionnées :

($H \rightarrow$ amplitude excitatrice ; $X \rightarrow$ pulsation).

La résonance $X_r = \frac{H}{2}$ s'écrit : $\omega_r - \omega_z = \omega_z \frac{\alpha' \Phi_0^2}{2 \gamma_z^2 \omega_z^4}$. Elle se décale avec l'amplitude excitatrice :

$$\omega_r = \omega_z \left(1 + \frac{3\lambda}{8 \gamma_z^2 d^2 \omega_z^2} \Phi_0^2 \right).$$

On observe un hystérésis dès que H est supérieur à H_c , c'est-à-dire dès que Φ_0 est supérieur à Φ_{0c} .

$$\Phi_{0c}^2 = \frac{\gamma_z^2 \omega_z^4}{\alpha'} H_c = \frac{32}{9\sqrt{3}} \frac{\gamma_z^3 \omega_z d^2}{\lambda}.$$

$$\text{La pulsation critique vaut : } \omega_c = \omega_z \left(1 + \frac{\gamma_z}{\omega_z} \frac{\sqrt{3}}{2} \right).$$

3. ETUDE QUANTIQUE DE L'ÉLECTRON DANS LE PIÈGE.

3.1. Le terme $T = [\mathbf{p} + \frac{m \omega_c}{2} \mathbf{k} \wedge \mathbf{r}]^2$ se développe :

$$T = [(p_x - \frac{m \omega_c}{2} y) \mathbf{i} + (p_y + \frac{m \omega_c}{2} x) \mathbf{j} + p_z \mathbf{k}]^2$$

$$T = (p_x - \frac{m \omega_c}{2} y)^2 + (p_y + \frac{m \omega_c}{2} x)^2 + p_z^2$$

$$T = p_x^2 - \frac{m \omega_c}{2} (p_x y + y p_x) + \frac{m^2 \omega_c^2}{4} y^2 + \dots$$

Et puisque p_x et y commutent ($[y, p_x] = 0$)...

$$T = p_x^2 - m \omega_c y p_x + \frac{m^2 \omega_c^2}{4} y^2 + \dots$$

En reportant dans H , on obtient :

$$H = H_z + H_{xy} + H_s \quad \text{avec} \quad \Omega^2 = \frac{\omega_c^2}{4} - \frac{\omega_z^2}{2}.$$

Le hamiltonien total H est séparable en H_z , H_{xy} et H_s car ces divers opérateurs commutent entre eux. $[H_s, H_z]$ et $[H_s, H_{xy}]$ sont nuls car les variables de spin commutent avec les variables orbitales. $[H_z, H_{xy}]$ est nul car z et p_z commutent avec x , y , p_x et p_y . De ce fait, on peut chercher les états propres de H sous la forme de produits d'états propres de H_z , H_{xy} et H_s .

3.2. Etude de l'hamiltonien de spin H_s .

Les niveaux d'énergie du hamiltonien de spin sont :

$$E_{m_s} = \pm g \frac{\omega_c}{2} \left(\frac{\hbar}{2} \right).$$

Les états propres de H_s sont les états propres de S_z et par suite caractérisés par un seul nombre quantique : la composante S_z qui peut prendre exclusivement les valeurs $\pm \frac{\hbar}{2}$.

La fréquence propre d'un tel mouvement ω_L est alors donnée par :

$$\hbar \omega_L = E_{m_s = +1/2} - E_{m_s = -1/2} = \hbar \frac{g \omega_c}{2}$$

et, puisque $g = 2(1 + a_e)$: $\omega_L = (1 + a_e) \omega_c$.

3.3. Etude de l'hamiltonien H_z .

a) Effectuons :

$$\begin{aligned} N_z &= a_z^+ a_z = \frac{1}{2} (\alpha^2 z^2 + \frac{i}{\hbar} [z, p_z] + \frac{1}{\alpha^2 \hbar^2} p_z^2) \\ &= \frac{1}{2} (\alpha^2 z^2 + \frac{1}{\alpha^2 \hbar^2} p_z^2) - \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

L'identification proposée est réalisée pour $\alpha = \sqrt{\frac{m \omega_z}{\hbar}}$.

b) Les calculs peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} [a_z, a_z^+] &= \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha z + \frac{i}{\alpha \hbar} p_z), \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha z - \frac{i}{\alpha \hbar} p_z) \right] \\ &= \frac{i}{2\hbar} (-[z, p_z] + [p_z, z]) = -\frac{i}{\hbar} [z, p_z] = 1 \end{aligned}$$

$$[N_z, a_z] = [a_z^+ a_z, a_z] = a_z^+ a_z a_z - a_z a_z^+ a_z = [a_z^+, a_z] a_z = -a_z$$

$$[N_z, a_z^+] = a_z^+ [a_z, a_z^+] = a_z^+.$$

c) Les relations précédentes permettent d'écrire :

$$E_z = \hbar \omega_z \left(n_z + \frac{1}{2} \right) \quad (n_z : \text{entier positif ou nul}).$$

3.4. Etude de l'hamiltonien radial.

a) Effectuons :

$$\begin{aligned} N_d = a_d^+ a_d &= \frac{1}{4} \left\{ \beta (x + i y) - \frac{i}{\beta \hbar} (p_x + i p_y) \right\} \dots \\ &\dots \left\{ \beta (x - i y) + \frac{i}{\beta \hbar} (p_x - i p_y) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{4} \left\{ \beta^2 (x^2 + y^2) + \frac{i}{\hbar} (x p_x + y p_y + i y p_x - i x p_y - \dots \right. \\
&\quad \left. \dots p_x x - p_y y + i p_x y - i p_y x) + \frac{1}{\beta^2 \hbar^2} (p_x^2 + p_y^2) \right\} \\
&= \frac{1}{4} \left\{ \beta^2 (x^2 + y^2) + \dots \right. \\
&\quad \left. \dots \frac{2}{\hbar} (x p_y - y p_x) + \frac{i}{\hbar} ([x, p_x] + [y, p_y]) + \frac{1}{\beta^2 \hbar^2} (p_x^2 + p_y^2) \right\} \\
N_d &= \frac{1}{4} \left\{ \beta^2 (x^2 + y^2) + \frac{1}{\beta^2 \hbar^2} (p_x^2 + p_y^2) \right\} + \frac{L_z}{2 \hbar} - \frac{1}{2}.
\end{aligned}$$

Pour N_g , le calcul est le même à condition de changer y en $(-y)$ et p_y en $(-p_y)$:

$$N_g = \frac{1}{4} \left\{ \beta^2 (x^2 + y^2) + \frac{1}{\beta^2 \hbar^2} (p_x^2 + p_y^2) \right\} - \frac{L_z}{2 \hbar} - \frac{1}{2}.$$

La différence des opérateurs N_d et N_g ne fait intervenir que

$$L_z = x p_y - y p_x : N_d - N_g = \frac{1}{\hbar} (x p_y - y p_x) = \frac{L_z}{\hbar} \text{ (indépendant du choix de } \beta \text{).}$$

En l'absence de champ quadrupolaire, H_{xy} s'écrit :

$$H_{xy} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{8} m \omega_c^2 (x^2 + y^2) + \frac{\omega_c}{2} L_z,$$

soit :

$$H_{xy} = \hbar \omega_c \left(N_d + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec} \quad \beta^2 = \frac{m \omega_c}{2 \hbar}.$$

Montrons que a_d , a_d^+ et N_d vérifient les mêmes règles de commutation que a_z , a_z^+ et N_z :

$$\begin{aligned}
[a_d, a_d^+] &= \frac{1}{4} [\beta (x - i y) + \frac{i}{\beta \hbar} (p_x - i p_y), \dots \\
&\quad \dots \beta (x + i y) - \frac{i}{\beta \hbar} (p_x + i p_y)]
\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{4} \frac{i}{\hbar} (-[x, p_x] - [y, p_y] + [p_x, x] + [p_y, y]) = 1$$

$$[N_d, a_d] = -a_d \quad \text{et} \quad [N_d, a_d^+] = a_d^+.$$

Le hamiltonien H_{xy} apparaît comme un hamiltonien d'oscillateur harmonique à une dimension associé aux quanta circulaires droits.

On aura donc : $E_{xy} = \hbar \omega_c \left(n_d + \frac{1}{2} \right)$ (n_d : entier positif ou nul).

Il y a une dégénérescence essentielle de tous les niveaux de vibration circulaire gauche (N_g n'apparaît pas dans H_{xy}). Le problème initial présentait deux degrés de liberté d'espace, la présence d'un champ magnétique quantifie un seul degré de vibration ($n_d \equiv$ vitesse sur l'orbite). Le centre de l'orbite, dont on peut montrer mathématiquement qu'il est associé à l'oscillateur gauche (position et impulsion), n'est pas fixé par la présence du champ magnétique.

b) L'expression proposée pour H_{xy} peut s'écrire :

$$\begin{aligned} H_{xy} &= \hbar \omega'_c \left(N'_d + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega_m \left(N'_g + \frac{1}{2} \right) \\ &= \frac{\omega'_c - \omega_m}{4} \left\{ \hbar \beta'^2 (x^2 + y^2) + \frac{1}{\beta'^2 \hbar} (p_x^2 + p_y^2) \right\} + \dots \\ &\qquad \dots - \frac{\omega'_c + \omega_m}{2} L_z. \end{aligned}$$

Elle doit s'identifier à :

$$H_{xy} = \frac{1}{2} m \Omega^2 (x^2 + y^2) + \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2) + \frac{\omega_c}{2} L_z \quad (\text{question 3.1})$$

d'où les trois conditions :

$$\begin{aligned} (\omega'_c - \omega_m) \hbar \beta'^2 &= 2 m \Omega^2 \\ (\omega'_c - \omega_m) m &= 2 \beta'^2 \hbar \\ \omega'_c + \omega_m &= \omega_c. \end{aligned}$$

On obtient : $\beta'^2 = \frac{m \Omega}{\hbar} \quad \omega'_c - \omega_m = 2 \Omega.$

Puis :

$$\omega'_c = \frac{\omega_c}{2} + \Omega = \frac{\omega_c}{2} + \sqrt{\frac{\omega_c^2}{4} - \frac{\omega_z^2}{2}}$$

$$\omega_m = \frac{\omega_c}{2} - \Omega = \frac{\omega_c}{2} - \sqrt{\frac{\omega_c^2}{4} - \frac{\omega_z^2}{2}}.$$

Il s'agit bien des pulsations trouvées en 1.4.

Les niveaux d'énergie de H_{xy} sont non dégénérés, ils dépendent de deux nombres quantiques (n_d et n_g , entiers positifs ou nuls) :

$$E_{xy} = \hbar \omega'_c \left(n_d + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega_m \left(n_g + \frac{1}{2} \right).$$

c) Le hamiltonien total s'écrit ainsi :

$$H = \hbar \omega'_c \left(N'_d + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} g \omega_c S_z + \dots$$

$$\dots \hbar \omega_z \left(N_z + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega_m \left(N'_g + \frac{1}{2} \right).$$

La partie orbitale est la somme de trois oscillateurs harmoniques indépendants dont les états propres sont caractérisés par 3 nombres entiers positifs ou nuls (n_d , n_z , n_g). La partie de spin a pour vecteurs propres les états propres de S_z repérés par le

nombre quantique $m \left(= \pm \frac{1}{2} \right)$. Un état propre du hamiltonien total est donc repéré par 4 nombres :

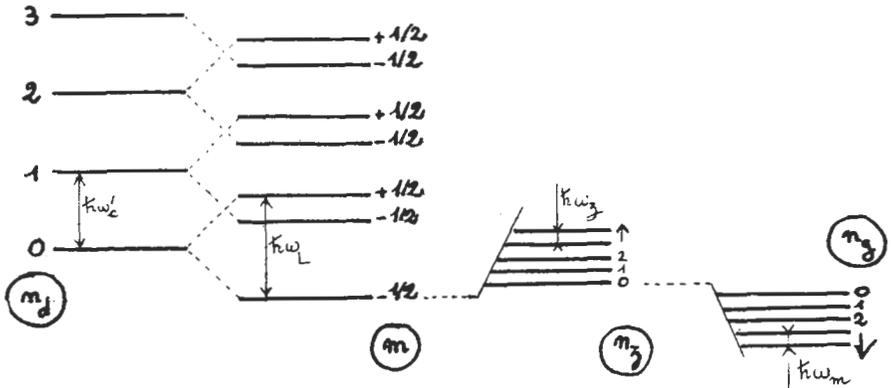
$$\left| \begin{array}{l} n_d : \text{nombre de quanta circulaire droit,} \\ m : \text{composante selon } O_z \text{ de } \mathbf{S}/\hbar, \\ n_z : \text{nombre de quanta axiaux,} \\ n_g : \text{nombre de quanta circulaire gauche.} \end{array} \right.$$

L'état ainsi caractérisé ne présente plus de dégénérescence ; son énergie vaut :

$$E(n_d, m, n_z, n_g) = \left(n_d + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega'_c + m \hbar \omega_L + \dots$$

$$\dots \left(n_z + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_z - \left(n_g + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_m.$$

Le spectre a l'allure suivante (l'ordre des niveaux est respecté, mais les échelles varient d'un nombre quantique à l'autre sur le dessin :



d) L'introduction du champ électrique, outre qu'elle rend discret le spectre de H_z (voir 3.3.), diminue légèrement l'énergie des quanta droits ($\omega'_c < \omega_c$) et surtout lève la dégénérescence gauche (H dépend alors de N'_g).

Dans une telle configuration de champ, les trois degrés de liberté orbitaux de l'électron sont quantifiés (n_d, n_z, n_g). L'électron est « lié au piège », d'où sa dénomination de géonium : « électron lié à la terre ».

Claire LHULLIER, Louis CAPÉLAN.

SESSION DE 1988

Agrégation

SCIENCES PHYSIQUES

Option : Chimie

Epreuve C

COMPOSITION DE CHIMIE

(Applications)

(Durée : 6 heures)

SOLUTION

A

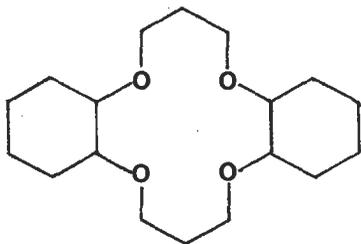
ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES
DES ETHERS COURONNES ET DES CRYPTANTS

I. GÉNÉRALITÉS.

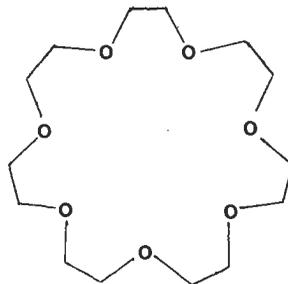
I.1.

I.1.1. Le nom simplifié de (A) est le 18-couronne-6.

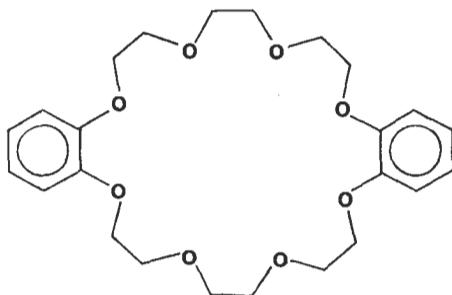
I.1.2. Les formules les plus symétriques demandées sont :



dicyclohexyl 14-couronne-4



21-couronne-7

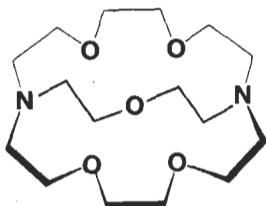


dibenzo 24-couronne-8

I.2.

I.2.1. Le nom simplifié de (C) est le « coordinat 2,2,2 ».

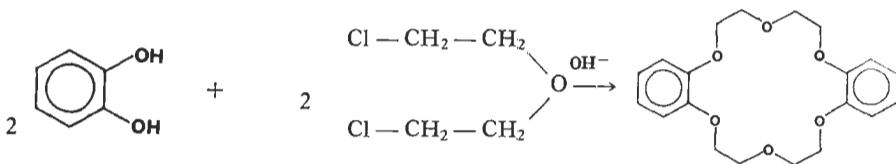
I.2.1. La formule du « coordinat 2,2,1 » est :



I.3.

I.3.1. On peut envisager la substitution nucléophile de RO^\ominus sur $R'Cl$ avec des mécanismes de type S_N2 .

I.3.2. On fera réagir l'orthodiphénol (pyrocatechol) sur le dichloro-2,2' diéthyl éther, le bilan étant :



dibenzo 18-couronne-6

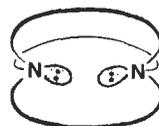
I.4. On a trois configurations possibles suivant que le doublet libre des atomes d'azote est dirigé vers l'intérieur ou vers l'extérieur :



"out-out"



"in-out"



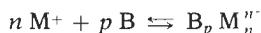
"in-in"

II. ETUDE DES COMPLEXES AVEC LES IONS ALCALINS.

II.1. Les concentrations en mol.l⁻¹ des thiocyanates sont :

NaSCN	0,025
KSCN	0,025
NH ₄ SCN	0,025
RbSCN	0,025
CsSCN	0,025

en appelant M⁺ un cation alcalin quelconque, on a des réactions de type :



en admettant que la constante de stabilité est élevée, donc que la réactance est totale on voit que, en général, $n = p$. Il semble normal de choisir $n = p = 1$.

On a donc, en général, des complexes de stoechiométrie 1 : 1.

L'anomalie observée avec le thiocyanate d'ammonium s'interprète par la dimension de l'ion NH₄⁺ qui, à cause de sa taille, se complexera difficilement. Le résultat expérimental obtenu avec le césium laisse supposer la formation d'un peu de complexe 2 : 1 : B₂Cs⁺.

II.2.

II.2.1. On a en général les réactions :



avec :

$$K_1 = \frac{[MCr^+]}{[M][Cr^+]} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[MCr_2^+]}{[MCr^+][Cr]}$$

L'équation de conservation de M⁺ est :

$$[M^+] + [MCr^+] + [MCr_2^+] = M_0 \frac{m}{m+c} = M_0 D.$$

L'équation de conservation de Cr est :

$$[\text{Cr}] + [\text{MCR}^+] + {}_2[\text{MCR}_2^+] = C_0 \frac{c}{m+c} = C_0(1-D).$$

Par ailleurs :

$$u = \frac{[\text{M}^+]}{M_0 D} \quad \text{et} \quad y = \frac{[\text{MCR}_2^+]}{M_0 D}$$

on a donc :

$$[\text{M}^+] = u M_0 D; \quad [\text{MCR}_2^+] = y M_0 D;$$

$$[\text{MCR}^+] = (1-y-u) M_0 D$$

$$[\text{Cr}] = C_0(1-D) - (1+y-u) M_0 D$$

donc :

$$K_1 = \frac{1-y-u}{u [C_0(1-D) - M_0 D(1+y-u)]}$$

$$K_2 = \frac{y}{(1-y-u) [C_0(1-D) - M_0 D(1+y-u)]}$$

II.2.2. En supposant que la concentration du complexe 2 : 1 est négligeable, on a donc : $y = 0$, donc :

$$K_1 = \frac{1-u}{u [C_0(1-D) - M_0 D(1-u)]}$$

Cela peut s'écrire :

$$D [C_0 + M_0(1-u)] - C_0 = -\frac{1-u}{u} \frac{1}{K_1}$$

en posant :

$$z = D [C_0 + M_0(1-u)] - C_0$$

et :

$$x = \frac{1-u}{u}$$

on a donc :

$$z = -\frac{x}{K_1}$$

La construction de la courbe $z = f(x)$ permet de déterminer K_1 (on peut ainsi opérer par régression linéaire). On trouve : $K_1 = 106$.

II.2.3. Lorsque M^+ est non complexé avec une molarité M_0 , le potentiel de l'électrode est E tel que : $E = E^0 + 0,059 \log M_0$ (à 25°C).

Lorsque M^+ est complexé ($M^+) = u M_0 D$, le potentiel de l'électrode est donc E' tel que : $E' = E^0 + 0,059 \log u M_0 D$ (à 25°C).

On a donc :

$$\Delta V_{(\text{volts})} = E' - E = -0,059 \log u D,$$

en différenciant, on a donc :

$$d(\Delta V) = -\frac{0,059}{2,3} \frac{du}{u}$$

donc :

$$\left| \frac{du}{u} \right| = \frac{2,3}{0,059} |d(\Delta V)|$$

en admettant $|d(\Delta V)| = 10^{-3}$ volt, on en déduit donc :

$$\left| \frac{du}{u} \right| = 4 \cdot 10^{-2}.$$

II.2.4.

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(1-u-y)^2}{uy}$$

donc :

$$R = 1 - \frac{K_1}{2K_2} = \frac{1}{2} \frac{1 - 2u - 2y + u^2 + y^2}{uy},$$

soit : $y^2 + 2y(uR - 1) + (1-u)^2 = 0$.

Le discriminant est : $\Delta' = (uR - 1)^2 - (1-u)^2$; $\Delta' > 0$ puisque : $R < 1$.

Une solution possible pour y est donc : $y = 1 - uR - \sqrt{\Delta'}$, soit :

$$y = 1 - uR - [(1-uR)^2 - (1-u)^2]^{1/2}.$$

Si : $K_1 \gg K_2$ $|R| \gg 1$ donc $(1-uR)^2 \gg (1-u)^2$, alors :

$$y = 1 - uR - (1-uR) \left[1 - \frac{(1-u)^2}{(1-uR)^2} \right]^{1/2}$$

soit :

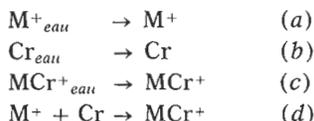
$$y \simeq 1 - uR - (1-uR) \left[1 - \frac{1}{2} \frac{(1-u)^2}{(1-uR)^2} \right]$$

$$y \simeq \frac{1}{2} \frac{(1-u)^2}{(1-uR)^2}$$

II.2.5. Dans l'eau, on a la réaction :



On peut envisager quatre étapes :



avec :

$$\Delta G_1^0 = \Delta G^0_{1a} + \Delta G^0_{1b} + \Delta G^0_{1c} + \Delta G^0_{1d}$$

Dans un même solvant S, on peut envisager les mêmes étapes avec :

$$\Delta G^{0'}_1 = \Delta G^{0'}_{1a} + \Delta G^{0'}_{1b} + \Delta G^{0'}_{1c} + \Delta G^{0'}_{1d}$$

L'étape (d) est la même dans les deux processus.

On admet, par ailleurs que, d'après l'énoncé :

$$\Delta G^0_{1b} = \Delta G^{0'}_{1b} \quad \text{et que} \quad \Delta G^0_{1c} = \Delta G^{0'}_{1c}$$

Donc :

$$\Delta G^0_1 - \Delta G^{0'}_1 = \Delta G^0_{1a} - \Delta G^{0'}_{1a}$$

or :

$$\Delta G^0_{1a} = -\Delta G^0_{\text{solvation de } M^+ \text{ dans l'eau}}$$

$$\Delta G^{0'}_{1a} = -\Delta G^0_{\text{solvation de } M^+ \text{ dans S}}$$

Donc :

$$\begin{aligned} \Delta G^0_1 - \Delta G^{0'}_1 &= RT \ln \frac{K'_1}{K_1} = \Delta G^0_{\text{solv. de } M^+ \text{ dans S}} - \Delta G^0_{\text{solv. de } M^+ \text{ dans l'eau}} \\ &= 23\,260 \text{ J. mol}^{-1} \end{aligned}$$

III. FORMATION DE PAIRES D'IONS PAR ACTION DU DICYCLOHEXYL 18-COURONNE-6 (DCC) SUR DES MÉLANGES D'ACIDE BROMHYDRIQUE ET DE DIBROME DANS LE CHLOROFORME.

III.1. La réaction globale qui se produit peut s'écrire :



Initialement, seul DCC absorbe. Soit ε_1 le coefficient d'absorption molaire de DCC. On a donc :

$$a = \varepsilon_1 [\text{DCC}]_0 l.$$

On en déduit :

$$\varepsilon_1 = \frac{a}{[\text{DCC}]_0 l} = 3,29 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

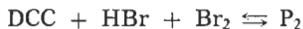
Quand on ajoute le mélange équimolaire HBr-Br₂, on atteint un palier. Alors, tout le DCC est complexé ; on a alors :

$$[\text{P}_2] = 6,07 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}.$$

Donc, en appelant ε_2 le coefficient d'absorption molaire de P₂, on a :

$$\varepsilon_2 = \frac{a}{[\text{P}_2] l} = 4,83 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Pour la mesure intermédiaire, on a :



initialement : $c \quad c' \quad c' \quad 0$

à l'équilibre : $c-x \quad c'-x \quad c'-x \quad x$

On a donc :

$$a = \varepsilon_1 (c-x) + \varepsilon_2 x \quad \text{d'où : } x = \frac{a - \varepsilon_1 c}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = 5,48 \cdot 10^{-6}.$$

D'où :

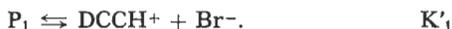
$$K = \frac{x}{(c-x)(c'-x)^2} = 8,27 \cdot 10^8.$$

III.2.

III.2.1. En réalité, la réaction se produit en deux étapes :



Par ailleurs, P₂ peut se dissocier en ses ions par :



Soit c_1 la concentration en P_1 à l'équilibre, on a :

$$K'_1 = \frac{[\text{DCCH}^+][\text{Br}^-]}{c_1} \quad \text{avec} \quad [\text{DCCH}^+] = [\text{Br}^-]$$

donc :

$$K'_1 = \frac{[\text{DCCH}^+]^2}{c_1},$$

on en déduit :

$$[\text{DCCH}^+] = [\text{Br}^-] = \sqrt{K'_1} \sqrt{c_1} = y.$$

D'après KOHLRAUSCH, on a :

$$\gamma = y[\Lambda_{\text{DCCH}^+} + \Lambda_{\text{Br}^-}] = \lambda \sqrt{c_1} [\Lambda_{\text{DCCH}^+} + \Lambda_{\text{Br}^-}]$$

lorsque tout HBr a réagi ; $c_1 = c_{1 \max}$.

$$\text{Donc } \gamma = \gamma_{\max} = \lambda \sqrt{c_{1 \max}} (\Lambda_{\text{DCCH}^+} + \Lambda_{\text{Br}^-});$$

on a donc :

$$\frac{\gamma}{\gamma_{\max}} = \frac{\sqrt{c_1}}{\sqrt{c_{1 \max}}} \quad \text{d'où :} \quad \frac{[P_1]}{[P_{1 \max}]} = \left(\frac{\gamma}{\gamma_{\max}} \right)^2$$

comme $[\text{Br}_2]_0 = 0$, P_2 ne se forme pas.

$$[\text{DCC}]_0 = [\text{DCC}] + [P_1] + [\text{DCCH}^+] \simeq [\text{DCC}] + [P_1]$$

car $[\text{DCCH}^+]$ est faible ; donc :

$$[\text{DCC}] = [\text{DCC}]_0 - [P_1].$$

De même :

$$[\text{HBr}]_0 = [\text{HBr}] + [P_1] + [\text{Br}^-] \simeq [\text{HBr}] + [P_1]$$

car $[\text{Br}^-]$ est faible ; donc :

$$[\text{HBr}] = [\text{HBr}]_0 - [P_1].$$

Par ailleurs :

$$[P_1] = [P_{1 \max}] \left(\frac{\gamma}{\gamma_{\max}} \right)^2$$

avec : $[P_{1 \max}] = [\text{HBr}]_0$.

Donc :

$$[P_1] = [\text{HBr}]_0 \left(\frac{\gamma}{\gamma_{\max}} \right)^2$$

donc :

$$\frac{1}{K_1} = \frac{[\text{DCC}] [\text{HBr}]}{[\text{P}_1]} = \frac{([\text{DCC}]_0 - [\text{P}_1]) ([\text{HBr}]_0 - [\text{P}_1])}{[\text{P}_1]}$$

Compte tenu de la valeur de P_1 , on trouve donc :

$$\frac{1}{K_1} = \left[\left(\frac{\gamma_{\max}}{\gamma} \right)^2 - 1 \right] \left[[\text{DCC}]_0 - [\text{HBr}]_0 \left(\frac{\gamma}{\gamma_{\max}} \right)^2 \right]$$

$\gamma_{\max} = 2,60 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, donc :

$$\frac{1}{K_1} = 0,103 \cdot 10^{-5} \quad \text{et} \quad K_1 = 9,67 \cdot 10^5.$$

Ce résultat est peu précis à cause du terme $\left(\frac{\gamma_{\max}}{\gamma} \right)^2 - 1$ qui ne peut être connu qu'avec une précision faible.

$$\text{III.2.2. Pour la réaction (2) : } K_2 = \frac{[\text{P}_2]}{[\text{P}_1] [\text{Br}_2]}$$

$$[\text{DCC}]_0 = [\text{DCC}] + [\text{P}_1] + [\text{P}_2] \simeq [\text{P}_1] + [\text{P}_2]$$

car $[\text{DCC}]$ est faible.

$$[\text{Br}_2]_0 = [\text{Br}_2] + [\text{P}_2].$$

Soit : $[\text{P}_2] = c$; on a donc : $a = \varepsilon_2 c l$ et on en tire :

$$c = \frac{a}{\varepsilon_2 l} = 1,22 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$$

$$K_2 = \frac{c}{([\text{DCC}]_0 - c)([\text{Br}_2]_0 - c)} = 0,37 \cdot 10^5.$$

III.2.3. On trouve donc un produit $K_1 K_2 = 3,5 \cdot 10^{10}$; or, $K = K_1 K_2$ mesuré directement au III.1. était de l'ordre de 10^9 . Ces résultats semblent compatibles compte tenu de la précision des déterminations.

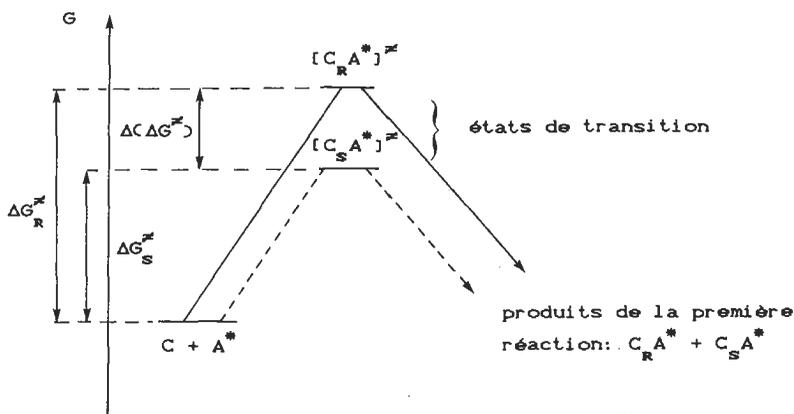
B

DEDOUBLEMENT D'ENANTIOMERES ET DETERMINATION DE PURETE ENANTIOMERIQUE

I. DEDOUBLEMENT CINÉTIQUE.

I.1. Principe du dédoublement cinétique.

D'une façon générale, lorsqu'on est en présence d'un système chimique pouvant conduire par deux réactions compétitives à des produits différents, la proportion de ces produits peut être soumise soit à un contrôle thermodynamique, soit à un contrôle cinétique.



La différence d'énergie d'activation, c'est-à-dire la différence d'enthalpie libre des deux états de transition est responsable du contrôle cinétique.

Les conditions de dédoublement peuvent se résumer à :

- $\Delta G_R^{\ddagger} \neq \Delta G_S^{\ddagger}$ (soit $k_R \neq k_S$),
- absence d'équilibre entre C_R et C_S d'une part, et entre C'_R et C'_S d'autre part.

I.2. Action d'une lumière polarisée circulairement.

I.2.1. Les états excités ont même enthalpie libre car ils ont une symétrie identique.

I.2.2. C'est la différence de vitesse d'absorption des photons polarisés, liée à la différence des facteurs de fréquence (A)

qui entraîne une différence de vitesse de décomposition : la réaction est sous *contrôle cinétique*.

I.2.3.

$$g = \frac{2|\varepsilon_R - \varepsilon_S|}{\varepsilon_R + \varepsilon_S} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} k_R = k \cdot \varepsilon_R \\ k_S = k \cdot \varepsilon_S \end{matrix} \Rightarrow g = \frac{2|k_R - k_S|}{k_R + k_S}$$

$$\text{si : } k_R > k_S \Rightarrow g = 2 \left(\frac{K-1}{K+1} \right) \quad \text{d'où : } \boxed{K = \frac{g+2}{2-g}} .$$

I.2.4. Réaction du 1^{er} ordre :

$$-d \frac{[C_R]}{dt} = k_R [C_R] \quad \text{et} \quad -d \frac{[C_S]}{dt} = k_S [C_S]$$

ou encore :

$$[C_R] = \frac{C_0}{2} \cdot e^{-k_R t} \quad \text{et} \quad [C_S] = \frac{C_0}{2} \cdot e^{-k_S t}$$

$$p = \frac{|[C_R] - [C_S]|}{[C_R] + [C_S]} = \frac{[C_S] - [C_R]}{[C_S] + [C_R]} \quad \text{si } k_R > k_S$$

$$p = \frac{C_0/2 [e^{-k_R t} - e^{-k_S t}]}{C_0/2 [e^{-k_S t} + e^{-k_R t}]} = \frac{e^{(k_R - k_S)t} - 1}{e^{(k_R - k_S)t} + 1} = \tan h [1/2 (k_R - k_S) t].$$

La fonction tend vers 1 lorsque t tend vers l'infini.

I.2.5..

$$1 + p = \frac{2 e^{-k_S t}}{e^{-k_S t} + e^{-k_R t}} = \frac{e^{-k_S t}}{1/2 [e^{-k_S t} + e^{-k_R t}]}$$

d'autre part :

$$x = \frac{C_0 - ([C_R] + [C_S])}{C_0} \Rightarrow 1 - x = \frac{[C_R] + [C_S]}{C_0}$$

$$1 - x = 1/2 [e^{-k_R t} + e^{-k_S t}]$$

en remplaçant cette dernière expression dans celle de $1 + p$, on tire :

$$1 + p = \frac{e^{-k_S t}}{1-x} \quad \text{et} \quad 1 - p = \frac{e^{-k_R t}}{1-x}$$

$$e^{-k_S t} = (1+p)(1-x)$$

$$(e^{-k_S t})^K = (1+p)^K (1-x)^K = e^{-k_R t}$$

$$(1-x)^{K-1} (1+p)^K = \frac{e^{-k_R t}}{1-x} = \frac{e^{-k_R t}}{1/2 [e^{-k_R t} + e^{-k_S t}]} = 1-p$$

et finalement :

$$(1-x)^{K-1} = \frac{1-p}{(1+p)^K}$$

Pratiquement, la valeur de g permet de calculer K puis on calcule x pour différentes valeurs de p (l'inverse étant beaucoup plus difficile).

Courbe $p = f(x)$ (fig. 1).

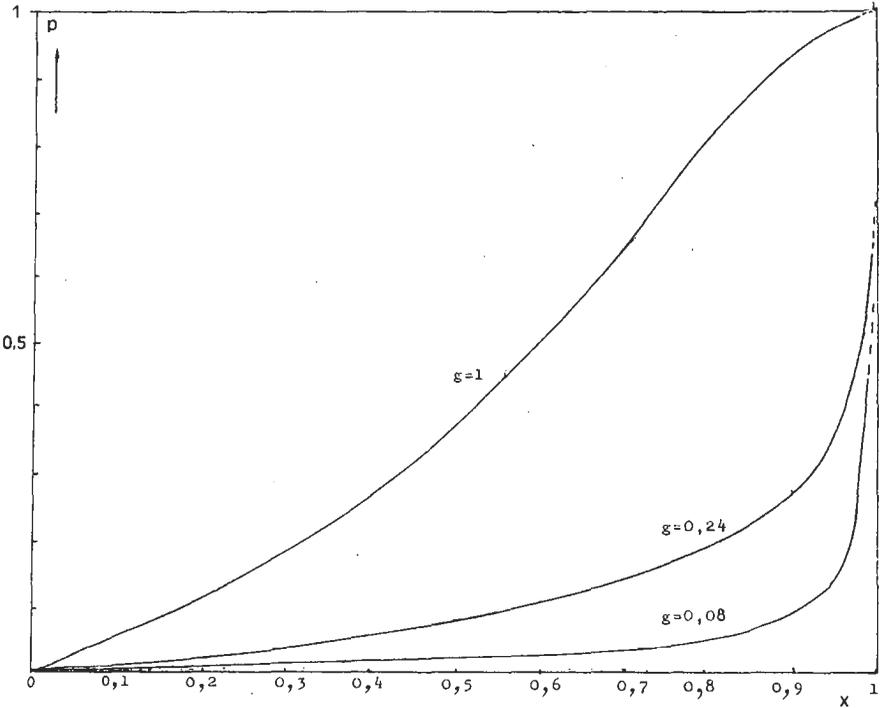
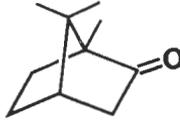


Fig. 1

I.2.6. Application.

I.2.6.1. Formule du camphre :



I.2.6.2. La méthode mesurant $\Delta\epsilon$ en fonction de λ est appelée *dichroïsme circulaire*. Le principe est dû au fait qu'on peut considérer une lumière polarisée rectiligne comme étant formée de deux lumières polarisées circulairement droite et gauche ; ces deux lumières traverseront une substance optiquement active avec des vitesses, c'est-à-dire des indices de réfraction (n_R et n_S) différents, ce qui donne lieu au pouvoir rotatoire.

De plus, ces lumières circulaires droite et gauche subissent une absorption différente, ce qui donne lieu au dichroïsme circulaire.

Pour le principe de l'appareillage, on peut se reporter au livre de J. WIEMANN : relations entre la structure et les propriétés physiques. Ed. Masson.

I.2.6.3. De l'expression de g , on tire :

$$g = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}$$

Le facteur d'anisotropie sera le plus grand dans la zone où la courbe $\Delta\epsilon = f(\lambda)$ est au-dessus de celle représentant $\epsilon = f(\lambda)$, c'est-à-dire pour :

$$\boxed{312 \text{ nm} < \lambda < 317 \text{ nm.}} \quad (\text{fig. 2}).$$

$$\text{La valeur maximale de } g = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \frac{1,1}{13,5} = 0,08.$$

I.2.6.4. D'après la courbe théorique pour $g = 0,08$, on devrait mesurer $p = 0,18$ pour $x = 0,99$.

Les deux valeurs sont en bon accord.

I.2.6.5. Sur la fig. 2, on voit qu'à $\lambda = 260 \text{ nm}$, on a :

$$\Delta\epsilon \simeq 0,1 \quad \text{et} \quad \epsilon \simeq 6 \Rightarrow g \simeq 0,017.$$

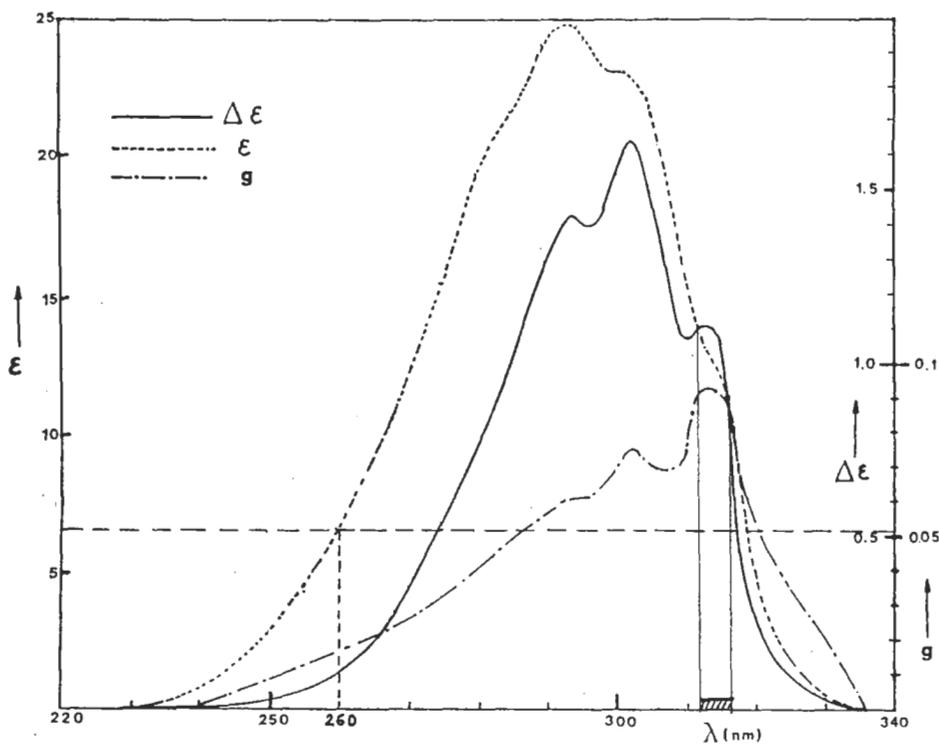


Fig. 2

En utilisant la relation du I.2.5. et pour $x = 0,99$, on calcule que $p \approx 0,04$.

I.3.

I.3.1.

$$[C_R] = \frac{C_0}{2} e^{-k_R t} \quad \text{et} \quad [C_S] = \frac{C_0}{2} e^{-k_S t}$$

$$p = \frac{[C_S] - [C_R]}{[C_S] + [C_R]}$$

$$p' = \frac{\frac{C_0}{2} - [C_R] - \left(\frac{C_0}{2} - [C_S] \right)}{\frac{C_0}{2} - [C_R] + \frac{C_0}{2} - [C_S]} = \frac{[C_S] - [C_R]}{C_0 - ([C_R] + [C_S])}$$

soit en reportant la valeur de x :

$$p' = \frac{p(1-x)}{x}$$

ou encore :

$$p = \frac{e^{(k_R - k_S)t} - 1}{e^{(k_R - k_S)t} + 1}$$

et :

$$p' = \frac{e^{-k_S t} - e^{-k_R t}}{2 - (e^{-k_S t} - e^{-k_R t})}$$

lorsque $t \rightarrow 0$ alors $p' \rightarrow \frac{k_R - k_S}{k_R + k_S} = \frac{g}{2}$.

I.3.2.

$$E = [C_S] - [C_R] \text{ si } k_R > k_S$$

$$E = \frac{C_0}{2} (e^{-k_S t} - e^{-k_R t})$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\left[d \frac{C_0}{2} e^{-k_S t} - \frac{C_0}{2} e^{-k_R t} \right]}{dt} = 0$$

pour :

$$t_M = \frac{1}{k_R - k_S} \text{Log} \frac{k_R}{k_S}$$

soit :

$$x_M = 1 - \frac{1}{2} (e^{-k_R t_M} + e^{-k_S t_M})$$

d'où :

$$p_M = \frac{K-1}{K+1}.$$

Application numérique : $E_M = 0,19 C_0$

$$x_M = 0,615$$

$$p_M = 0,5$$

$$p'_M = 0,31$$

pour : $x = 0,5$ $p = p' = 0,36$.

Représentation graphique (fig. 3).

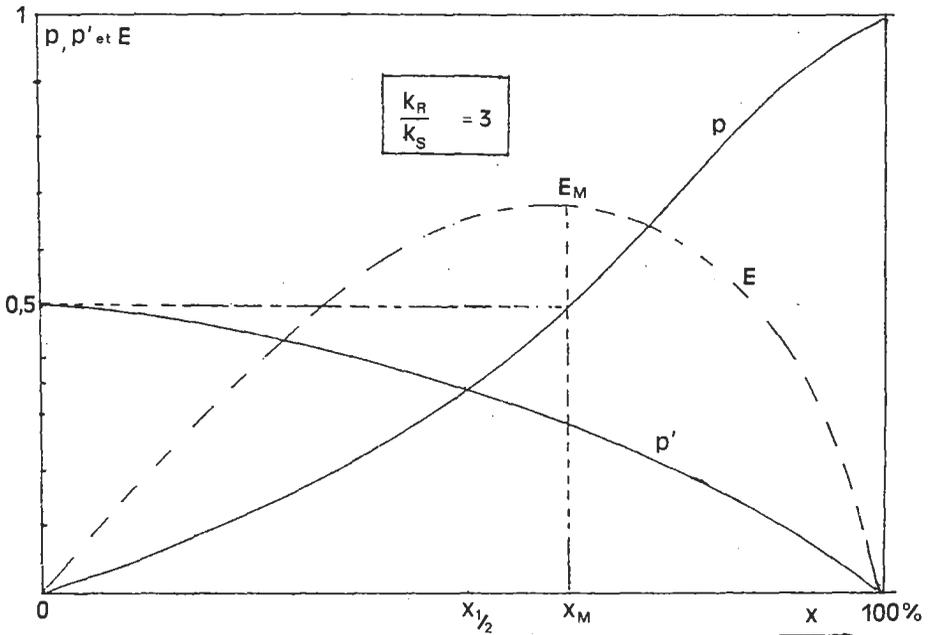


Fig. 3

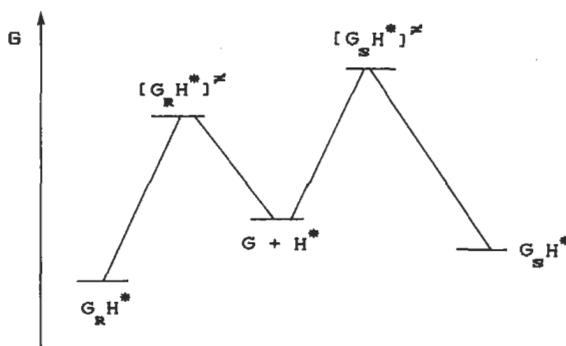
I.3.3. Pour deux avancements x_1 et x_2 , on obtient des puretés optiques p_1 et p_2 telles que : $\frac{p_1}{p_2} = \frac{[\alpha_1]}{[\alpha_2]}$.

On peut alors calculer g d'après la formule donnant x et déterminer $[\alpha_c]$ une fois g connu.

II. DÉDOUBLEMENT THERMODYNAMIQUE.

II.1. Il y a dédoublement thermodynamique si :

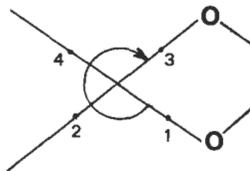
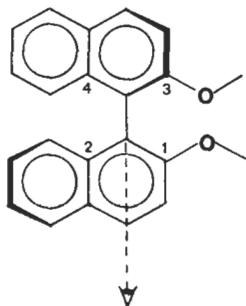
- $K_R \neq K_S$,
- s'il n'y a pas d'équilibre entre G_R et G_S d'une part et entre H_{G_R} et H_{G_S} d'autre part,
- il faut pouvoir séparer facilement les différents composants du mélange.



Lorsqu'il y a contrôle thermodynamique, c'est le composé le plus stable qui se forme le plus facilement.

II.2. Complexation du type « HOST-GUEST ».

II.2.1. Si l'on considère chaque élément binaphtyle séparément, il y a empêchement de rotation (atropo-isomérisie) autour de la liaison joignant les deux cycles. Cette liaison constitue un axe de chiralité. Pour utiliser les règles de CAHN, INGOLD et PRELOG, l'observateur regarde suivant cet axe et classe les substituants en ortho de l'axe :

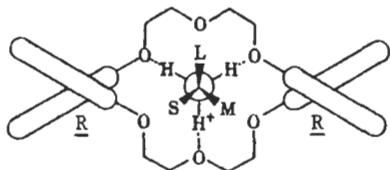


pour 1, 2, 3 → R (ectus)

On effectue le même classement pour l'autre biphenyle et on peut noter cet énantiomère (R, R).

II.2.2. Dans de tels complexes, il y a liaison hydrogène entre NH_3^+ et les oxygènes du polyéther.

La stabilité des complexes est essentiellement due à des facteurs stériques.



complexe le plus stable.
L = C_6H_5 ; M = COOH; S = H.

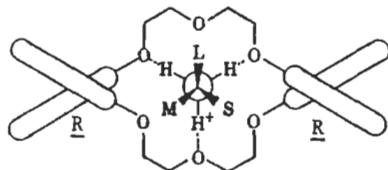


Fig. 4

complexe le moins stable.

II.2.3.1. Conservation de la matière :

$$\frac{G_0}{2} V = [G_R] \cdot V + [HG_R] \cdot V'$$

$$\Rightarrow [G_R] V + [HG_R] V' = [G_S] V + [HG_R] \cdot V$$

$$\frac{G_0}{2} V = [G_S] \cdot V + [HG_S] \cdot V'$$

$$V + \frac{[HG_R] V'}{[G_R]} = \frac{[G_S]}{[G_R]} \cdot V + \frac{[HG_S]}{[G_R]} \cdot V' \quad [HG_S] = \frac{[HG_R]}{B}$$

$$V + [H^+] K_R \cdot V' = A \cdot V + \frac{[HG_R]}{B [G_R]} \cdot V'$$

$$V + [H^+] K_R \cdot V' = A \cdot V + \frac{K_R V' [H^+]}{B}$$

$$\Rightarrow K_R = \frac{1}{[H^+]} \cdot \frac{V}{V'} \cdot \frac{B(A-1)}{B-1} = \frac{1}{[H^+]} \cdot \frac{V}{V'} \left(\frac{K_E - B}{B-1} \right)$$

$$\frac{G_0 V}{2} = [G_R] \cdot V + [HG_R] \cdot V'$$

$$V \frac{G_0}{2 [G_R]} = V + \frac{[HG_R]}{[G_R]} \cdot V' = V + \frac{V}{V'} \cdot \frac{B(A-1)V'}{B-1}$$

$$\frac{G_0}{2 [G_R]} = 1 + \frac{B(A-1)}{B-1}$$

$$\Rightarrow [G_R] = \frac{G_0}{2} \cdot \frac{(B-1)}{(AB-1)}$$

On calcule de la même façon :

$$[HG_R] = \frac{V}{V'} \cdot \frac{G_0}{2} \cdot \frac{(AB-B)}{(AB-1)}$$

et aussi :

$$K_S = \frac{1}{[H^*]} \cdot \frac{V}{V'} \cdot \frac{(1-A)}{(A-AB)} \quad [G_S] = \frac{G_0}{2} \cdot \frac{(A-AB)}{(1-AB)}$$

$$[HG_S] = \frac{V}{V'} \cdot \frac{G_0}{2} \cdot \frac{(1-A)}{(1-AB)}$$

II.2.3.2.

II.2.3.2.1.

$$K_R = 7,5 \cdot 10^{-2} \quad K_S = 10^{-2} \quad p \approx 0,03$$

$$[G] \approx 0,96 \text{ M.}$$

II.2.3.2.2.

$$K_R = \frac{[HG_R]}{[G_R][H^*]} \Rightarrow K_R [H^*] = \frac{\frac{G_0}{2} - [G_R]}{[G_R]}$$

$$[G_R] = \frac{G_0/2}{1 + K_R [H^*]}$$

pour la nième extraction :

$$[G_R]_n = \frac{G_0/2}{(1 + K_R [H^*])^n}$$

et :

$$[G_S]_n = \frac{G_0/2}{(1 + K_S [H^*])^n}$$

la pureté optique est alors :

$$p = \frac{[G_S]_n - [G_R]_n}{[G_R]_n + [G_S]_n}$$

$$\Rightarrow \frac{[G_R]_n}{[G_S]_n} = \frac{1-p}{1+p} \simeq \frac{1}{100} \quad \text{si } p = 0,98,$$

soit :

$$\frac{[G_R]_n}{[G_S]_n} = \frac{(1 + K_S [H^*])^n}{(1 + K_R [H^*])^n} = \frac{1}{100}$$

$$\frac{(1,01)^n}{(1,075)^n} = \frac{1}{100} \Rightarrow \boxed{n \simeq 74}$$

II.2.3.2.3.

$$[G_S]_n = \frac{C_0/2}{(1,01)^{74}} = \frac{C_0/2}{2,088} = \frac{[G_S]_0}{2,088} = 0,48 [G_S]_0$$

rendement : 48 % ; $m = 0,32$ g.

II.2.3.2.4. La pureté optique peut passer de 98 % à 100 % (cf. livre de J. JACQUES, A. COLLET et S. H. WILEN).

II.2.3.2.5.



$$\Delta(\Delta G_R - \Delta G_S) = -RT \text{ Log } \frac{K_R}{K_S} = -RT \text{ Log } K_E = -4,9 \text{ kJ/mol.}$$

III. DÉTERMINATION DE LA PURETÉ ÉNANTIOMÉRIQUE PAR DILUTION ISOTOPIQUE.

III.1.

III.1.1. On supposera pour le calcul que $y_R > y_S$:

— pureté optique de l'échantillon y :

$$p = \frac{y_R - y_S}{y_R + y_S} \Rightarrow p(y_R + y_S) = y_R - y_S$$

$$y_S(p + 1) = y_R(1 - p)$$

soit :

$$p = \frac{y_R - \frac{y_R(1-p)}{p+1}}{y}$$

$$\Rightarrow y_R = \frac{y(1+p)}{2} \quad \text{et} \quad y_S = \frac{y(1-p)}{2};$$

— taux de marquage dans le mélange $x + y$:

$$i_1^R = i_0 \frac{x/2}{y_R + x/2} = \frac{i_0 x/2}{y \frac{(1+p)}{2} + \frac{x}{2}} = \boxed{i_0 \frac{x}{x + y(1+p)}}$$

de même :

$$i_1^S = i_0 \frac{x/2}{y_S + x/2} = \boxed{i_0 \frac{x}{x + y(1-p)}}$$

III.1.2. En utilisant l'expression de y_R et y_S , on tire :

$$\left. \begin{aligned} i_2^S &= i_0 \frac{x}{x + y(1-p)} \times \frac{1-p_2}{2} \\ i_2^R &= i_0 \frac{x}{x + y(1+p)} \times \frac{1+p_2}{2} \end{aligned} \right\} \boxed{i_2 = i_0 x \frac{x + y - y p p_2}{(x + y)^2 - p^2 y^2}}$$

III.1.3.

$$p = \frac{[\alpha]}{[\alpha_c]} \quad \text{et} \quad p_2 = \frac{[\alpha]}{[\alpha_c]}$$

$$\Rightarrow \boxed{[\alpha_c]^2 = \frac{i_2 y^2 [\alpha]^2 - i_0 xy [\alpha] [\alpha_2]}{i_2 (x + y)^2 - i_0 x (x + y)}}$$

III.1.4. Lorsque $[\alpha_2] = 0$, l'expression devient :

$$\boxed{[\alpha_c]^2 = \frac{i_2 y^2 [\alpha]^2}{i_2 (x + y)^2 - i_0 x (x + y)}}$$

III.2. Applications.

III.2.1. Application au ^{14}C :

$$[\alpha_c] = 30,67^\circ \quad p = 0,54.$$

III.2.2. Application à ^{15}N .

On utilisera les notations suivantes :

x = abondance isotopique de ^{13}C ,

y = abondance isotopique de ^{15}N ,

y_1 = marquage en ^{15}N avant dilution,

y_2 = marquage en ^{15}N après dilution.

Des différents spectres de masse, on tire :

$$\begin{aligned} x + y &= \frac{7,1}{100} \\ x + y_1 &= \frac{70,2}{100} \quad \text{et} \quad x y_1 = \frac{4,3}{100} \quad (\text{on négligera le produit } x y) \\ x + y_2 &= \frac{36,8}{100} \quad \text{et} \quad x y_2 = \frac{2}{100}. \end{aligned}$$

Les taux de marquage en ^{15}N sont respectivement :

$$t = \frac{y}{1 + 0,071} \quad t_1 = \frac{x y_1 + y_1}{1 + 0,702 + 0,043} \quad t_2 = \frac{x y_2 + y_2}{1 + 0,368 + 0,02}.$$

De ces relations, on tire :

$$\begin{aligned} y_1 &= 0,634 & x &\simeq 0,067 \\ y_2 &= 0,302 & y &\simeq 0,0032 \end{aligned}$$

d'où :

$$t = 0,3 \%$$

$$t_1 = 38,8 \%$$

$$t_2 = 23,2 \%$$

En utilisant ces 2 dernières valeurs :

$$[\alpha_c] = 1,653^\circ$$

d'où :

$$p \simeq 100 \%$$

I. RICO,
J.-C. MORLAES, M. SOULIVET et G. VILLE.

ELEMENTS DE BIBLIOGRAPHIE

Partie A :

- M. K. FRENSDORFF. — *Journal American Chemical Society* (février 1971).
- Cl. KAPPENSTEIN. — *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1974.
- E. SHCHORI et J. JAGUR-GRODZINSKI. — *Journal American Chemical Society* (novembre 1972).

Partie B :

Eléments de bibliographie.

— Ouvrages généraux :

- * *Stereochemistry* (4 vol.). H. KAGAN. Ed. Thieme Verlag.
- * *Asymmetric synthesis* (3 vol.). Ed. Academic Press (1983).
- * *Enantiomers, racemates and resolution*. J. JACQUES, A. COLLET et S. H. WILEN. Ed. Wiley.

— Articles :

- * *Journal of the American Chemical Society*, 1974, 96, p. 5152. G. BALAVOINE, A. MORADPOUR et H. B. KAGAN.
 - * *Journal of the American Chemical Society*. D. J. CRAM et coll., 1973, 95, p. 2692 ; 1974, 96, p. 6762 ; 1974, 96, p. 7100.
 - * *Science*, 1974, 183, p. 803. D. J. CRAM et J. M. CRAM.
-

SESSION DE 1988

Agrégation

COMPOSITION DE SCIENCES PHYSIQUES

Option physique appliquée

Epreuve C

PROBLEME D'ELECTRICITE, D'ELECTRONIQUE, D'ELECTROTECHNIQUE ET D'AUTOMATIQUE

(Durée : 6 heures)

SOLUTION

Je remercie Monsieur J. FAUCHER, Professeur à l'ENSEEIH (INP Toulouse), et auteur du problème, pour les documents qu'il m'a transmis et les entretiens qu'il a bien voulu m'accorder.

J'ai trouvé ce problème très riche ; non seulement il correspond à des réalisations techniques effectivement utilisées dans le domaine des couples importants nécessaires par exemple en robotique, mais encore il éclaire la théorie du moteur synchrone classique à pôles saillants (dans la mesure où l'on peut assimiler ces pôles aux dents rotoriques du moteur étudié dans le problème) et apporte des compléments aux connaissances que l'on peut avoir sur les onduleurs de tension ou la modélisation d'un simple hacheur série.

Il se compose de quatre parties : la première est riche en Physique et je l'ai trouvée passionnante, (mais sans les indications de M. FAUCHER, j'en aurais résolu la fin d'une manière différente) ; la seconde exploite une modélisation fondée sur la seule prise en compte des fondamentaux des différentes grandeurs intervenant dans le moteur : elle est intéressante mais son abord est difficile ; les parties 3 et 4, respectivement assez facile et facile comportent néanmoins une foule de questions intelligentes susceptibles de faire réfléchir les professeurs et d'infléchir leur enseignement.

PARTIE A

ETUDE D'UNE MACHINE A RELUCTANCE VARIABLE

A.1.1. Il y a 4 dents ($N_{sp} = 4$) sous chaque pôle du stator, par lesquelles le flux magnétique est canalisé.

L'angle correspondant à un pas dentaire du rotor est : $\frac{2\pi}{N_r}$.

L'angle correspondant à la largeur d'une dent rotorique vaut donc $\frac{\pi}{N_r}$.

Quand $\vartheta = 0$, la surface par laquelle le flux φ à travers une spire du stator peut se frayer un passage vaut :

$$S_{max} = \frac{2\pi Rd \cdot N_{sp} \cdot \pi}{2\pi N_r} = \frac{N_{sp} \pi Rd}{N_r} = \frac{4\pi Rd}{26}$$

Quand $\vartheta = \frac{\pi}{N_r}$, chaque dent du rotor est en face d'une encoche et $S_{min} = 0$. On a donc : $S_{utile} = \frac{4\pi Rd}{26} \left(1 - \frac{N_r \vartheta}{\pi}\right)$.

L'entrefer total a une largeur : $e = 2\varepsilon = 0,6$ mm.

Le flux total Φ à travers l'enroulement statorique vaut $\Phi = N_e \varphi$.

A.1.2. Le théorème d'Ampère s'écrit : $H_e = N_e I_{sn}$.

$$B = B_M = \mu_0 \frac{N_e I_{sn}}{e} = 1,85 \text{ T}$$

$$\Phi_M = N_e \varphi_M = \frac{\mu_0}{e} N_e^2 \frac{N_{sp}}{N_r} \pi Rd I_{sn}$$

$$L_M = \frac{\mu_0}{e} N_e^2 \frac{N_{sp}}{N_r} \pi Rd = 8,73 \text{ mH.}$$

A.1.3.

$$L(\vartheta) = L_M \left(1 - \frac{N_r \vartheta}{\pi}\right) = L_M \left(1 - \frac{26 \vartheta}{\pi}\right)$$

Pour une position donnée du rotor, repérée par l'angle ϑ , l'énergie W_e emmagasinée dans le circuit magnétique (ici dans l'entrefer), vaut :

$$W_e = \frac{1}{2} L I_s^2.$$

Soit C le moment du couple électromagnétique qui s'applique au rotor. Un opérateur, pour maintenir le rotor immobile, exerce un couple de moment $-C_{em}$. Supposons que cet opérateur fasse passer, à vitesse très faible, l'angle θ à la valeur $\theta + d\theta$. Il fournit le travail $dW = -C_{em} d\theta$. Si cette opération s'effectue à

intensité constante, l'énergie W_e varie de $dW_e = \frac{1}{2} dL I_s^2$.

Par ailleurs, le circuit statorique est le siège d'une f.é.m.

$e = -\frac{d\Phi}{dt}$; il fournit au générateur qui entretient le courant d'intensité I_s l'énergie électrique $dW_q = -I_s d\Phi$.

Le bilan énergétique s'écrit :

$$-C_{em} d\theta = \frac{1}{2} dL I_s^2 - I_s d\Phi.$$

Or $d\Phi = dL I_s$, donc : $C_{em} = \frac{I_s^2}{2} \frac{dL}{d\theta}$,

$$(C_{em})_{max} = \frac{N_r}{2\pi} I_M I_s^2.$$

Application numérique :

$$(C_{em})_{max} = 15,9 \text{ N.m.}$$

Avec les approximations proposées, C_{em} ne prend que deux valeurs, comme le montre la fig. 1 :

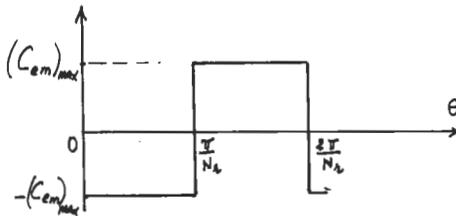


Fig. 1

A.2.

$$L = \frac{L_M + L_m}{2} + \frac{L_M - L_m}{2} \cos(N_r \theta)$$

$$C_{em} = \frac{I_s^2}{2} \frac{dL}{d\theta} = -\frac{I_s^2}{2} \frac{L_M - L_m}{2} N_r \sin(N_r \theta)$$

$$(C_{em})_{max} = \frac{N_r I_s^2}{4} (L_M - L_m).$$

En égalant cette expression à la précédente, on trouve :

$$\frac{L_M}{2\pi} = \frac{L_M - L_m}{2}, \text{ soit : } L_m = L_M \left(1 - \frac{2}{\pi} \right).$$

Application numérique :

$$L_m = 3,17 \text{ mH.}$$

A.3.

$$C_{em} = -\frac{L_M - L_m}{4} N_r I_{sn}^2 \sin(N_r \Omega t) \sin^2(\omega t - \alpha).$$

$$\text{Compte tenu du fait que } \sin^2(\omega t - \alpha) = \frac{1 - \cos(2\omega t - 2\alpha)}{2},$$

$$\bar{C}_{em} = \frac{L_M - L_m}{8} N_r I_{sn}^2 \overline{\sin(N_r \Omega t) \cdot \cos(2\omega t - 2\alpha)}.$$

Pour que cette expression soit non nulle, il faut tout d'abord

$$\text{que la condition } \omega = \omega_s = \frac{N_r \Omega}{2} \text{ soit vérifiée.}$$

On trouve alors :

$$\bar{C}_{em} = \frac{L_M - L_m}{16} N_r I_{sn}^2 \sin(2\alpha)$$

$$(\bar{C}_{em})_{max} = \frac{L_M - L_m}{16} N_r I_{sn}^2.$$

Application numérique :

$$(\bar{C}_{em})_{max} = 3,98 \text{ N.m, pour } \alpha = \frac{\pi}{4}.$$

A.4. Saturation magnétique.

A.4.1.

$$N_e I_{sat} = H_{sat} e = \frac{B_{sat}}{\mu_0} e = 476 B_{sat}$$

$$I_{sat} = \frac{476}{N_e} B_{sat} = 19,3 \text{ A}$$

$$\Phi_{M0} = B_{sat} \cdot \frac{4 \pi R d}{26} N_e = 0,168 \text{ W}_b.$$

A.4.2. D'une manière générale, on peut montrer que l'expression du moment du couple électromagnétique est :

$C_{em} = \frac{\partial W'}{\partial \theta}$, où W' est la « co-énergie magnétique » du circuit magnétique déformable considéré.

$$W' = \int_0^I \Phi(i_s, \theta) di_s.$$

(Dans le cas où nous négligeons la saturation, on avait :

$$\Phi(i_s, \theta) = L(\theta) i_s \quad \text{et} \quad W' = \frac{1}{2} L(\theta) i_s^2,$$

donc $C_{em} = \frac{i_s^2}{2} \frac{dL}{d\theta}$. C'est bien ce que nous avons trouvé).

Le flux Φ , pour $i_s = I = \text{constante}$, varie sinusoidalement en fonction de θ :

$$\Phi(i_s, \theta) = \frac{\Phi_M + \Phi_m}{2} + \frac{\Phi_M - \Phi_m}{2} \cos(N_r \theta).$$

Donc :

$$W' = \int_0^I \left(\frac{\Phi_M + \Phi_m}{2} + \frac{\Phi_M - \Phi_m}{2} \cos N_r \theta \right) di_s$$

$$C_{em} = -\frac{1}{2} N_r \sin(N_r \theta) \int_0^I (\Phi_M - \Phi_m) di_s.$$

La fig. 2 montre que l'intégrale, dans cette expression, n'est autre que la surface S de la fig. 3 du texte.

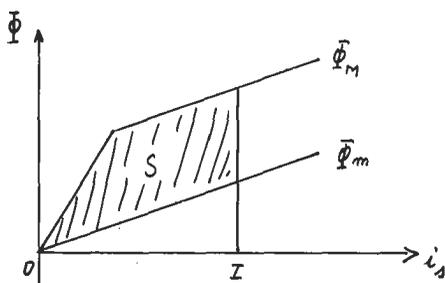


Fig. 2

A.4.3.

$$(C_{em})_{max} = \frac{1}{2} N_r S.$$

Or, pour $I > I_{sat}$, $S = (L_M - L_m) I_{sat} (I - \frac{1}{2} I_{sat})$.

Application numérique :

$$(C_{em})_{max} = 45 \text{ N. m.}$$

Remarque :

Si la machine n'avait pas été saturée, pour $I = 2 I_{sn}$, l'expression trouvée précédemment aurait conduit à 64 N. m.

A.5. Machine triphasée.

Non seulement les pôles sont décalés, mais les dents sont décalées (respectivement de $\frac{1}{3}$ de pas dentaire pour la première paire de pôles et de $\frac{2}{3}$ pour l'autre) par rapport aux pôles eux-mêmes.

Pour traiter cette question, on pouvait soit utiliser les résultats déjà modélisés de la question A.2., soit analyser directement la manière dont varie l'inductance L_{12} en fonction de θ (fig. 3).

En effet, si, comme à la question A.1.1., nous posons

$$S_{max} = \frac{4 \pi R d}{26}, \text{ nous voyons que lorsque } \theta = 0, \text{ les bobinages 1}$$

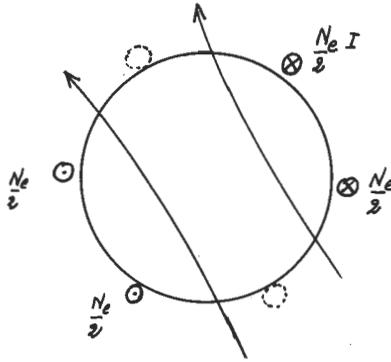


Fig. 3

et 2 forment une bobine unique et le flux, par le jeu des dents décalées sous les deux paires de pôles, emprunte une surface de dents qui varie entre $\frac{4}{3} S_{max}$ et $\frac{2}{3} S_{max}$ (fig. 4).

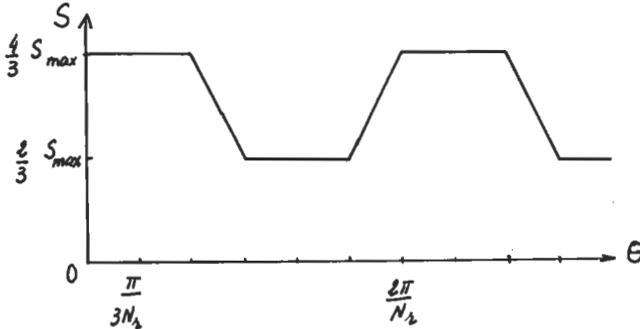


Fig. 4

En supposant l'entrefer très petit, on voit que L_{12} est proportionnelle à $S(\theta)$: $L_{12} = \frac{\mu_0}{e} N_e^2 S(\theta)$, etc.

Ceci permet de répondre aux différentes questions du texte.

Cependant, l'intention de l'auteur, perceptible au début de la question A.5., était autre et nous la suivrons.

A.5.1.1. La fig. 3 montre que N_c spires parcourues par I_{sn} forment un flux Φ_{12} que l'on peut considérer égal à la somme des flux créés respectivement par les enroulements 1 et 2 qui, avec la modélisation choisie, n'ont pas d'inductance mutuelle (fig. 5).

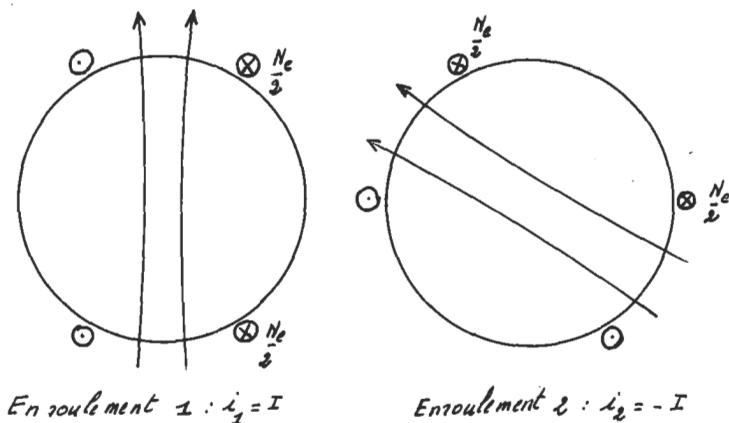


Fig. 5

A.5.1.2. En posant, comme précédemment :

$$L_1 = \frac{L_M + L_m}{2} + \frac{L_M - L_m}{2} \cos(N_r \vartheta),$$

on doit écrire :

$$L_2 = \frac{L_M + L_m}{2} + \frac{L_M - L_m}{2} \cos\left(N_r \vartheta - \frac{2\pi}{3}\right).$$

Etant donné que :

$$i_{s1} = I, \quad i_{s2} = -I, \quad \Phi = L_1 i_{11} = L_1 I; \quad \Phi_2 = L_2 i_{12} = -L_2 I,$$

$$\Phi_{12} = \Phi_1 - \Phi_2 = (L_1 + L_2) I = L_{12} I$$

$$L_{12} = L_M + L_m + \frac{L_M - L_m}{2} \left[\cos(N_r \vartheta) + \cos\left(N_r \vartheta - \frac{2\pi}{3}\right) \right]$$

$$L_{12} = L_M + L_m + \frac{(L_M - L_m)}{2} \cos\left(N_r \vartheta - \frac{\pi}{3}\right)$$

$$(L_{12})_{max} = \frac{3}{2} L_M + \frac{1}{2} L_m, \text{ valeur obtenue pour } \theta = \frac{\pi}{3 N_r}.$$

Application numérique :

$$(L_{12})_{max} = 14,7 \text{ mH.}$$

$$(L_{12})_{min} = \frac{1}{2} L_M + \frac{3}{2} L_m, \text{ valeur obtenue pour } \theta = \frac{4\pi}{3 N_r}.$$

Application numérique :

$$(L_{12})_{min} = 9,13 \text{ mH.}$$

La question concernant les inductances cycliques maximale et minimale à ce niveau du problème où il n'est encore question que de courant continu peut surprendre. Elle fait référence à une pratique expérimentale.

Supposons en effet une machine classique, triphasée, à pôles lisses, pour laquelle, avec des notations évidentes, on a :

$$\Phi_1 = L i_1 + M i_2 + M i_3$$

$$\Phi_2 = L i_2 + M i_1 + M i_3 \quad \text{etc.}$$

Si on alimente, comme c'est le cas ici, l'enroulement concerné entre deux phases ($i_1 = i$; $i_2 = -i$; $\Phi_{12} = \Phi_1 - \Phi_2$; $i_3 = 0$), on trouve :

$$\Phi_{12} = 2(L - M) i = L_{12} i.$$

Or, en régime triphasé, $\Phi_1(t) = L i_1 + M i_2 + M i_3 = (L - M) i_1$ puisque $i_1 + i_2 + i_3 = 0$.

$L - M$ est l'inductance cyclique de la machine. On voit qu'elle

est égale à $\frac{L_{12}}{2}$.

Pour des machines à réluctance variable, où $L_1, L_2, L_3, M_{12}, M_{21}, M_{32}$ sont des fonctions de l'abscisse angulaire du rotor, ce résultat est encore admis :

$$L_{sd} = \frac{(L_{12})_{max}}{2}$$

$$L_{sq} = \frac{(L_{12})_{min}}{2}.$$

On trouve ainsi :

$$L_{sd} = \frac{3L_M + L_m}{4} = 7,3 \text{ mH}$$

$$L_{sq} = \frac{L_M + 3L_m}{4} = 4,6 \text{ mH.}$$

Montrons que, dans le cas particulier qui nous intéresse, le résultat précédent est bien justifié.

Nous supposons que la machine tourne au synchronisme :

$$\omega_s = \frac{N_r \Omega}{2}, \text{ soit } N_r \theta = 2\omega_s t.$$

Nous avons alors, en supposant qu'à l'instant zéro, le rotor ait la position dessinée sur la fig. 4 du texte (axe de l'enroulement coïncidant avec l'axe dentaire pris pour référence) :

$$L_1 = \frac{L_M + L_m}{2} + \frac{L_M - L_m}{2} \cos(2\omega_s t).$$

Posons $i_1 = I_s \cos(\omega_s t)$: cela suppose qu'à l'instant où le courant dans l'enroulement de la phase 1 est maximal, l'axe de cet enroulement coïncide avec l'axe dentaire de référence.

Puisque les enroulements n'ont entre eux aucune inductance mutuelle, on a :

$$\Phi_1 = \left[\frac{L_M + L_m}{2} + \frac{L_M - L_m}{2} \cos(2\omega_s t) \right] I_s \cos(\omega_s t)$$

$$\Phi_1 = \frac{L_M + L_m}{2} I_s \cos(\omega_s t) + \frac{L_M - L_m}{4} I_s \cos(\omega_s t) + \dots$$

$$\dots \frac{L_M - L_m}{4} I_s \cos(3\omega_s t).$$

Faisons l'approximation du premier harmonique. Soit $\Phi_1^*(t)$ la restriction de $\Phi_1(t)$ à son fondamental :

$$\Phi_1^*(t) = \frac{3L_M + L_m}{4} i_1(t).$$

On aurait de même, avec :

$$L_2 = \frac{L_M + L_m}{2} + \frac{L_M - L_m}{2} \cos\left(2\omega_s t - \frac{2\pi}{3}\right)$$

$$\text{et : } i_2(t) = I_s \cos\left(\omega_s t - \frac{2\pi}{3}\right) :$$

$$\Phi_2^*(t) = \frac{3L_M + L_m}{4} i_2(t).$$

Et bien sûr :

$$\Phi_3^*(t) = \frac{3L_M + L_m}{4} i_3(t).$$

Autrement dit, l'approximation du premier harmonique nous montre que l'inductance cyclique maximale de la machine L_{sd} , que l'on pourrait encore appeler l'inductance cyclique longitu-

$$\text{dinale, vaut bien : } \frac{3L_M + L_m}{4}.$$

Posons maintenant : $i_1 = I_s \cos\left(\omega_s t - \frac{\pi}{2}\right)$, avec, toujours :

$$L_1 = \frac{L_M + L_m}{2} + \frac{L_M - L_m}{2} \cos(2\omega_s t).$$

Le courant dans la phase 1 est maximal quand l'axe de l'enroulement n° 1 est en quadrature électrique avec l'axe dentaire de référence :

$$\begin{aligned} \Phi_1(t) = L_1 i_1 = & \frac{L_M + L_m}{2} i_1 + \frac{L_M - L_m}{4} I_s \cos\left(\omega_s t + \frac{\pi}{2}\right) + \dots \\ & \dots \frac{L_M + L_m}{4} I_s \cos\left(3\omega_s t - \frac{\pi}{2}\right). \end{aligned}$$

Or : $I_s \cos\left(\omega_s t + \frac{\pi}{2}\right) = -i_1(t)$; aussi en nous limitant au

premier harmonique, pouvons-nous écrire :

$$\Phi_1^*(t) = \frac{L_M + L_m}{2} - \frac{L_M - L_m}{4} \quad i_1 = \frac{L_M + 3L_m}{4} i_1$$

$$\Phi_1^*(t) = L_{sq} i_1; \quad \Phi_2^*(t) = L_{sq} i_2; \quad \Phi_3^*(t) = L_{sq} i_3.$$

L_{sq} est l'inductance cyclique transversale de la machine.

(Les lettres d et q , par référence à la terminologie anglo-saxonne, signifient « direct » et « quadrature »).

A.5.1.3.

$$C_{em} = \frac{1}{2} I^2 \frac{dL_{12}(\vartheta)}{d\vartheta},$$

avec :

$$L_{12} = (L_M + L_m) + \frac{L_M - L_m}{2} \cos \left(N_r \vartheta - \frac{\pi}{3} \right).$$

Nous pouvons encore écrire :

$$L_M + L_m = L_{sd} + L_{sq}, \quad \text{et}$$

$$\frac{L_M - L_m}{2} = L_{sd} - L_{sq}.$$

On trouve :

$$C_{em} = -\frac{1}{2} I^2 (L_{sd} - L_{sq}) N_r \sin \left(N_r \vartheta - \frac{\pi}{3} \right).$$

Le couple est maximal pour : $\vartheta_1 = -\frac{\pi}{6 N_r}$ et $\vartheta_2 = \frac{11\pi}{6 N_r}$.

Application numérique :

$$(C_{em})_{max} = 15,9 \text{ N.m.}$$

Remarque n° 1 :

On trouve la même valeur que pour la machine monophasée de la question A.2. car $L_{sd} - L_{sq} = \frac{1}{2} (L_M - L_m)$.

Remarque n° 2 :

Si nous avions choisi d'exploiter la variation de $L_{12}(\vartheta)$ qui peut être considérée comme proportionnelle à la surface $S(\vartheta)$ des dents en regard de la fig. 4, nous aurions trouvé, en appli-

quant l'expression $C_{em} = \frac{1}{2} I^2 \frac{dL_{12}(\vartheta)}{d\vartheta}$, la courbe de la fig. 6,

pour laquelle on voit bien également, que C_{em} est maximal pour

$$\vartheta_1 = -\frac{\pi}{6 N_r} \quad \text{et} \quad \vartheta_2 = \frac{5\pi}{6 N_r}.$$

La valeur $(C_{em})_{max}$ ainsi trouvée $\left(\frac{N_r L_M I^2}{6} = 16,7 \text{ N.m.} \right)$, est compatible avec la précédente.

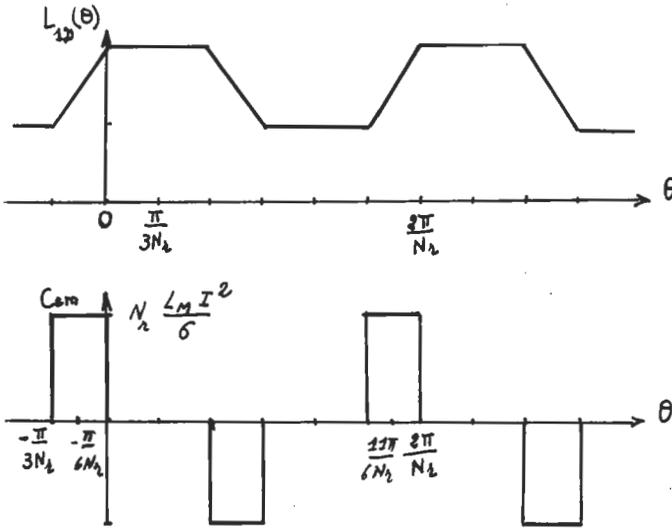


Fig. 6

A.5.2. Machine à commutation électronique :

$$\omega = \omega_s = \frac{N_r \Omega}{2}$$

A.5.2.1. Couple moyen maximal.

Ce type de fonctionnement revient à une succession d'alimentations de deux enroulements de phase. Nous aurons donc, pour chacune des séquences considérées, une onde sinusoïdale de couple. Au synchronisme, le commutateur permet de passer d'une onde à l'autre, de manière à obtenir un couple moyen non nul.

La fig. 7 illustre toutes ces propriétés sur un cas particulier. On y a notamment tracé la courbe :

$$C_{em} = (C_{em})_{max} \sin \left(N_r \Omega t - \frac{\pi}{3} \right)$$

qui, nous l'avons vu, est l'expression du moment du couple électromagnétique lorsque les bobines 1 et 2 sont alimentées (interrupteurs 1 et 2' ou 2 et 1' fermés), et que l'on a pris pour origine des abscisses angulaires $N_r \Omega t$, conformément à l'énoncé, une

position pour laquelle le flux d'induction est maximal à travers l'enroulement n° 1 : axe de l'enroulement confondu avec l'axe dentaire de référence.

Dans ces conditions, nous avons vu que le couple est maxi-

mal pour $N_r \Omega t = -\frac{\pi}{6}, \frac{11\pi}{6}$, etc.

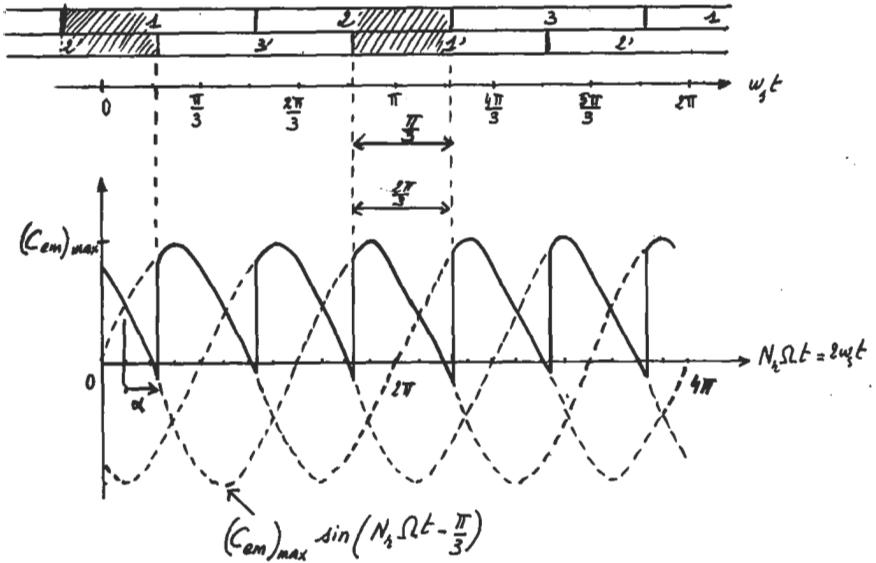


Fig. 7

Pour bénéficier d'un couple moyen maximal, il faudrait que les couples d'interrupteurs 1 et 2', ou 2 et 1', soient fermés pour :

$$-\frac{\pi}{6} - \frac{\pi}{3} \leq N_r \Omega t \leq -\frac{\pi}{6} + \frac{\pi}{3},$$

$$\frac{11\pi}{6} - \frac{\pi}{3} \leq N_r \Omega t \leq \frac{11\pi}{6} + \frac{\pi}{3} \quad \text{etc.}$$

Ou, en prenant $\omega_s t$ comme variable :

$$-\frac{\pi}{4} \leq \omega_s t \leq \frac{\pi}{12}, \quad \frac{9\pi}{12} \leq \omega_s t \leq \frac{13\pi}{12} \quad \text{etc.}$$

Cela n'est pas tout à fait le cas ici, ou par rapport à cette séquence idéale, un retard α de 40° (sur $N_r \Omega t$) a été introduit.

Comme pour un redresseur triphasé simple :

$$(C_{em})_{moy} = (C_{em})_{moy\ max} \cdot \cos \alpha.$$

La valeur maximale de ce moment de couple moyen est obtenue pour $\alpha = 0$:

$$(C_{em})_{moy\ max} = \frac{3}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \cdot (C_{em})_{max} = \frac{3\sqrt{3}}{8\pi} N_r (L_M - L_m) I_{sn}^2$$

Application numérique :

$$(C_{em})_{moy\ max} = 13,2 \text{ N.m.}$$

Remarque :

$$\text{On peut écrire } (C_{em})_{moy} = \frac{3\sqrt{3}}{4\pi} N_r (L_{sd} - L_{sq}) I_{sn}^2 \cdot \cos \alpha :$$

voir B.2.1.1.

A.5.2.2. Tension continue moyenne.

La machine tourne à sa vitesse nominale de 750 tr/min ; les résistances sont supposées nulles.

Un simple bilan des puissances donne :

$$V I = (C_{em})_{moy\ max} \Omega.$$

Compte tenu de l'expression de $(C_{em})_{moy\ max}$, on trouve :

$$V = \frac{3\sqrt{3}}{8\pi} N_r (L_M - L_m) I \Omega.$$

On remarque que cette expression est de la forme $K \Phi \Omega$,

$$\text{avec : } K = \frac{3\sqrt{3}}{8\pi} N_r ; \quad \Phi = (L_M - L_m) I.$$

PARTIE B

CARACTERISTIQUES EN REGIME PERMANENT
D'UNE MACHINE A RELUCTANCE TRIPHASEE,
AUTOPILOTEE, ALIMENTEE
PAR DES COURANTS ET TENSIONS SINUSOIDAUX

Remarque préliminaire :

Cette partie, ou tout au moins celles des questions qui sont relatives à des grandeurs « observables », pourrait être traitée de manière élémentaire, mais lourde, en appliquant explicitement l'approximation du premier harmonique à l'équation :

$$v = Ri + \frac{d}{dt}(Li),$$

avec :

$$i = I_s \sqrt{2} \cos(\omega_s t - \psi) \quad \text{et} \quad L = \frac{L_{sd} + L_{sq}}{2} - (L_{sd} - L_{sq}) \cos(2\omega_s t).$$

L'auteur, au contraire, nous invite à considérer que le courant sinusoïdal (ou son fondamental) qui traverse un enroulement peut être considéré comme la somme de deux composantes sinusoïdales : l'une directe, (ou longitudinale, ou réelle) est maximale quand l'axe des pôles saillants du rotor coïncide avec l'axe de la phase considérée ; l'autre, transverse (ou imaginaire ou « quadrature ») est maximale quand l'axe des pôles saillants du rotor est en quadrature avance par rapport à l'axe d'une phase.

En représentation complexe, cela donne :

$$\underline{I}_s = \underline{I}_{sd} + j \underline{I}_{sq}.$$

Et, de même, puisque, nous l'avons vu à la question A.5.1.2.,

$$\Phi_{sd} = L_{sd} \underline{I}_{sd}, \quad \Phi_{sq} = L_{sq} \underline{I}_{sq} :$$

$$\underline{\Phi}_s = \Phi_{sd} + j \Phi_{sq}; \quad \underline{E}_s = j \omega \underline{\Phi}_s = \underline{E}_{sd} + j \underline{E}_{sq}.$$

Enfin, on pose :

$$\underline{V}_s = \underline{E}_s + \underline{R}_s \underline{I}_s = \underline{V}_{sd} + j \underline{V}_{sq}.$$

Comme les deux manières de faire conduisent aux mêmes résultats, cela signifie que la seconde recèle elle aussi l'approximation du premier harmonique : elle s'applique aux fondamentaux des différentes grandeurs considérées.

B.1. Diagramme vectoriel (fig. 8).

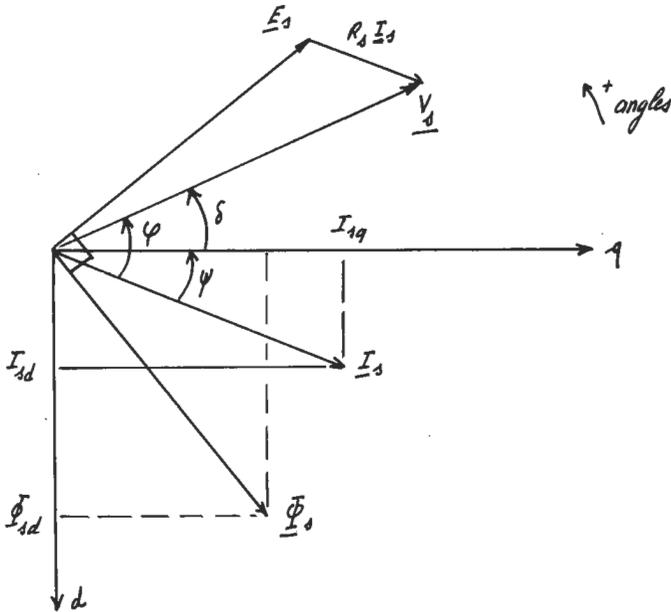


Fig. 8

Il est tracé pour les valeurs efficaces ; il implique les relations supplémentaires suivantes :

$$\begin{cases} I_{sd} = I_s \sin \psi & \begin{cases} V_{sd} = -V_s \sin \delta \\ V_{sq} = V_s \cos \delta \end{cases} & \begin{cases} E_{sd} = -\omega \Phi_{sq} \\ E_{sq} = \omega \Phi_{sd} \end{cases} \\ I_{sq} = I_s \cos \psi \end{cases}$$

B.2. La machine est alimentée en courant.

L'amplitude I_s et l'angle de calage ψ sont contrôlés. Le vecteur représentatif de \underline{I}_s est donc positionné dans le plan d, q . Nous déduisons les grandeurs importantes à partir de celles-ci.

B.2.1. L'effet de R_s est négligé.

B.2.1.1. Expressions de V_s, P, Q, C_{em} :

$$\begin{aligned} V_s : \underline{V}_s &= \underline{E}_s = -\omega \Phi_{sq} + j \Phi_{sd} \omega \\ \underline{V}_s &= -\omega L_{sq} I_{sq} + j \omega L_{sd} I_{sd} \\ V_s &= -\omega L_{sq} I_s \cos \psi + j \omega L_{sd} I_s \sin \psi \\ V_s &= \omega I_s \sqrt{L_{sd}^2 \sin^2 \psi + L_{sq}^2 \cos^2 \psi} \end{aligned}$$

$$P \text{ et } Q : P = 3 \Re [\underline{V}_s \underline{I}_s^*] = \frac{3}{2} (L_{sd} - L_{sq}) \omega I_s^2 \sin(2\psi)$$

$$Q = 3 \Im m [\underline{V}_s \underline{I}_s^*] = \dots \\ \dots \frac{3}{2} \omega I_s^2 [(L_{sd} + L_{sq}) - (L_{sd} - L_{sq}) \cos 2\psi]$$

$$C_{em} : P = C_{em} \Omega = \frac{2}{N_r} \omega C_{em} ; \text{ donc :}$$

$$C_{em} = \frac{3 N_r}{4} (L_{sd} - L_{sq}) I_s^2 \sin 2\psi.$$

(Une expression tout à fait analogue a été établie à la question A.5.2.1).

B.2.1.2. Calage optimal.

L'expression du moment du couple, obtenue précédemment, montre que le couple optimal est obtenu pour $\psi = \frac{\pi}{4}$.

Avec les valeurs numériques proposées ($\omega = 1021 \text{ rad/s}$), on trouve :

$$\begin{aligned} V_s &= 92 \text{ V,} \\ P &= 0,94 \text{ kW,} \\ \varphi &= 4,0 \text{ kVAR,} \\ \cos \varphi &= 0,23, \\ C_{em} &= 12 \text{ N.m.} \end{aligned}$$

B.2.1.3. Le schéma équivalent monophasé, représenté sur la fig. 9 est tel que :

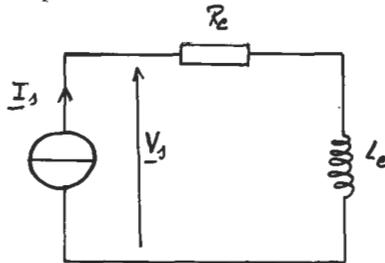


Fig. 9

$$R_e = \frac{L_{sd} - L_{sq}}{2} \omega \sin(2\psi)$$

$$L_e = \frac{L_{sd} + L_{sq}}{2} - \frac{L_{sd} - L_{sq}}{2} \cos(2\psi).$$

Nous traçons le diagramme circulaire des impédances (fig. 10).

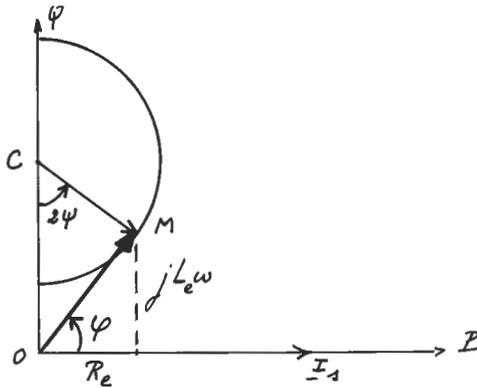


Fig. 10

Sur ce diagramme, la longueur du segment CM est :

$$\omega \frac{L_{sd} - L_{sq}}{2} = 1,4 \text{ ohm} \quad \text{et} \quad OC = \omega \frac{L_{sd} + L_{sq}}{2} = 6,1 \text{ ohms.}$$

Pour avoir un diagramme de tensions, il faut tout multiplier par I_s , et pour un diagramme des puissances, tout multiplier par $3 I_s^2$.

B.2.1.4. Facteur de puissance optimal.

L'angle φ est minimal quand la droite OM de la fig. 10 est tangente au cercle. On a alors $\varphi = 2\psi$. On obtient :

$$\cos(2\psi) = \frac{CM}{OC} = \frac{L_{sd} - L_{sq}}{L_{sd} + L_{sq}}.$$

Application numérique :

$$\begin{aligned} \cos(2\psi_{opt}) &= 0,25; & \cos \varphi &= 0,23; & P &= 0,91 \text{ kW}; \\ V_s &= 88 \text{ V}; & C_{em} &= 12 \text{ N. m.} \end{aligned}$$

B.2.2. La résistance R_s n'est plus négligée.

B.2.2.1. Le nouveau schéma équivalent par phase se déduit de celui de la fig. 9 en remplaçant R_e par $R_e + R_s$.

Le diagramme circulaire des impédances est alors décalé de R_s vers la droite (fig. 11).

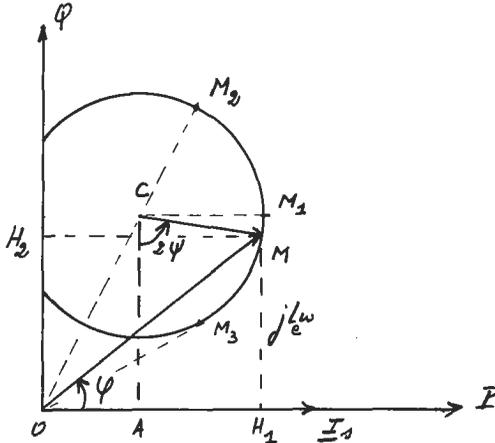


Fig. 11

Sur ce diagramme, $AC = \frac{L_{sd} + L_{sq}}{2} \omega_s$; $CM = \frac{L_{sd} - L_{sq}}{2} \omega_s$;

$OA = R_s$.

B.2.2.2.

$$V_s = I_s \sqrt{(R_s + R_e)^2 + (L_e \omega)^2},$$

$$R_e = \frac{L_{sd} - L_{sq}}{2} \omega \sin(2\psi),$$

$$L_e = \frac{L_{sd} + L_{sq}}{2} - \frac{L_{sd} - L_{sq}}{2} \cos(2\psi),$$

$$P = 3(R_e + R_s) I_s^2,$$

$$Q = 3 L_e \omega I_s^2,$$

$$C_{em} = 3 R_e I_s^2 \frac{N_r}{2 \omega}.$$

B.2.2.3. Fonctionnement à couple maximal.

Ce fonctionnement correspond au point M_1 du diagramme de la fig. 11, pour lequel $\varphi = \frac{\pi}{4}$.

Comme on a $CM = 1,4$ ohm et $AC = 6,1$ ohms, on en déduit :
 $C_{em} = 12$ N.m ; $P = 1,26$ kW ; $V_s = 94$ V ; $\cos \varphi = 0,3$.

B.2.2.4. Fonctionnement à très basse vitesse pour

$$\varphi = \frac{\pi}{4}.$$

$C_{em} = \frac{3}{4} (L_{sd} - L_{sq}) N_r I_s^2 \sin 2\psi$ conserve la même valeur :
 12 N.m. :

$$\begin{aligned} V_s &\simeq R_s I_s \simeq 7,4 \text{ V}, \\ P &\simeq 3 R_s I_s^2 \simeq 0,33 \text{ kW}, \\ \cos \psi &= 1. \end{aligned}$$

B.2.2.5. Valeur maximale de V_s au fonctionnement nominal.

Sur le diagramme de la fig. 11, ce fonctionnement est marqué par le point M_2 , obtenu pour O, C et M_2 alignés.

On trouve $(V_s)_{max} = 1,1 \times 10^2$ V.

B.2.2.6. Facteur de puissance maximal.

Il est représenté par le point M_3 du diagramme de la fig. 11.

On trouve alors : $V_s = 88$ V ; $\cos \psi = 0,31$; $\varphi = 36$ degrés ;
 $C_{em} = 11,3$ N.m.

B.3. Alimentation en tension.

Nous supposons que le diagramme vectoriel de la fig. 8 reste le même. Ceci n'est pas forcément acquis car lorsque deux grandeurs périodiques sont reliées par une relation non linéaire (cas des tension et courant dans une phase de la machine), la relation entre leurs fondamentaux dépend de la grandeur que l'on force à être sinusoïdale.

B.3.1. Effet de R_s négligé.

B.3.1.1.

$$\begin{aligned} V_{sd} &= -V_s \sin \delta = E_{sd} = -L_{sq} \omega I_{sq}, \\ V_{sq} &= V_s \cos \delta = E_{sq} = L_{sd} \omega I_{sd}. \end{aligned}$$

On en déduit l'expression de I_s :

$$I_s = V_s \sqrt{\frac{\cos^2 \delta}{L_{sd}^2 \omega^2} + \frac{\sin^2 \delta}{L_{sq}^2 \omega^2}}.$$

En opérant comme en B.2.1.1., on obtient :

$$P = \frac{3}{2\omega} V_s^2 \left(\frac{1}{L_{sq}} - \frac{1}{L_{sd}} \right) \sin(2\delta)$$

$$Q = \frac{3}{2\omega} V_s^2 \left[\frac{1}{L_{sd}} + \frac{1}{L_{sq}} - \left(\frac{1}{L_{sq}} - \frac{1}{L_{sd}} \right) \cos(2\delta) \right]$$

$$C_{em} = \frac{P}{\Omega} = \frac{N_r P}{2\omega}.$$

B.3.1.2. Schéma équivalent et diagramme circulaire.
Le schéma d'admittance de la fig. 12 s'impose.

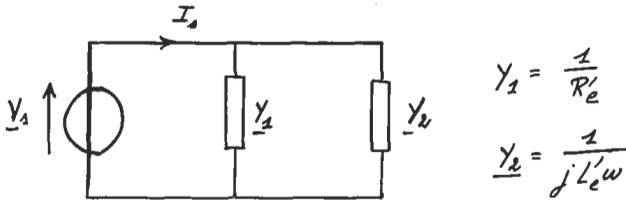


Fig. 12

$$P = 3 Y_1 V^2 \Rightarrow Y_1 = \frac{1}{2\omega} \left(\frac{1}{L_{sq}} - \frac{1}{L_{sd}} \right) \sin(2\delta)$$

$$jQ = -3 Y_2 V^2 \Rightarrow Y_2 = \dots$$

$$\dots \frac{1}{2j\omega} \left[\frac{1}{L_{sd}} + \frac{1}{L_{sq}} - \left(\frac{1}{L_{sq}} - \frac{1}{L_{sd}} \right) \cos(2\delta) \right]$$

On en déduit alors le diagramme circulaire d'admittances de la fig. 13.

Sur ce diagramme :

$$CM = \frac{1}{2\omega} \left(\frac{1}{L_{sq}} - \frac{1}{L_{sd}} \right); \quad OC = \frac{1}{2\omega} \left(\frac{1}{L_{sd}} + \frac{1}{L_{sq}} \right).$$

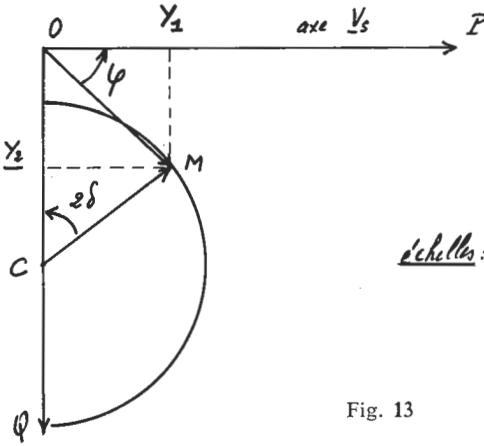


Fig. 13

Application numérique :

$$CM = 4,1 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$$

$$OC = 0,17 \Omega^{-1}$$

B.3.1.3. Fonctionnement au couple maximal.

On trouve : $I_s = 16 \text{ A}$; $P = 0,99 \text{ kW}$; $\cos \varphi = 0,23$; $C_{em} = 12,6 \text{ N.m}$.

B.3.1.4. Facteur de puissance maximal.

L'angle φ de la fig. 13 est minimal lorsque $I_s = 15 \text{ A}$; $\cos \varphi = \cos 2 \delta = \frac{CM}{OC} = 0,23$ (même valeur que pour l'alimentation en courant) ; $\delta = 38^\circ$; $C_{em} = 12 \text{ N.m}$.

B.3.2. L'effet de la résistance n'est plus négligé.

B.3.2.1. Expressions de P et Q :

$$\begin{cases} P = 3(V_{sd} I_{sd} + V_{sq} I_{sq}) \\ Q = 3(V_{sq} I_{sd} - V_{sd} I_{sq}) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} I_{sd} = \frac{R_s V_{sd} + L_{sq} \omega V_{sq}}{R_s^2 + L_{sd} L_{sq} \omega^2} \\ I_{sq} = \frac{R_s V_{sq} - L_{sd} \omega V_{sd}}{R_s^2 + L_{sd} L_{sq} \omega^2} \end{cases}$$

Après quelques calculs, on trouve, en tenant compte des relations :

$$V_{sd} = -V_s \sin \delta \quad \text{et} \quad V_{sq} = V_s \cos \delta :$$

$$P = \frac{3 V_s^2}{R_s^2} \left[\frac{R_s}{L_{sd} L_{sq} \omega^2} + \frac{1}{2 \omega} \left(\frac{1}{L_{sq}} - \frac{1}{L_{sd}} \right) \sin (2 \delta) \right] \frac{1}{\frac{L_{sd} L_{sq} \omega^2}{R_s^2} + 1}$$

$$Q = \frac{3 V_s^2}{R_s^2} \left[\frac{1}{2 \omega} \left[\frac{1}{L_{sd}} + \frac{1}{L_{sq}} - \left(\frac{1}{L_{sq}} - \frac{1}{L_{sd}} \right) \cos (2 \delta) \right] \right] \frac{1}{\frac{L_{sd} L_{sq} \omega^2}{R_s^2} + 1}$$

B.3.2.2. Schéma équivalent.

Il est donné par la fig. 14 et se compose de trois admittances en parallèle.

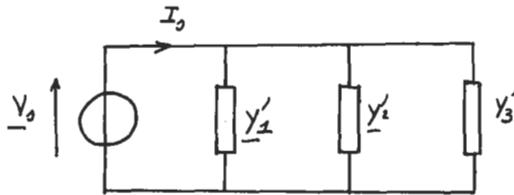


Fig. 14

Par rapport au schéma de la fig. 12, on a :

$$Y'_1 = \frac{1}{\frac{R_s^2}{L_{sd} L_{sq} \omega^2} + 1} Y_1$$

$$Y'_2 = \frac{1}{\frac{R_s^2}{L_{sd} L_{sq} \omega^2} + 1} Y_2$$

$$Y'_3 = \frac{R_s}{R_s^2 + L_{sd} L_{sq} \omega^2}$$

$$\begin{cases} P = 3 V_s (Y'_1 + Y'_3) \\ Q = 3 j V_s^2 Y'_2 \end{cases}$$

Dans un fonctionnement à pulsation ω constante, le nouveau diagramme circulaire se déduit du précédent (fig. 15).

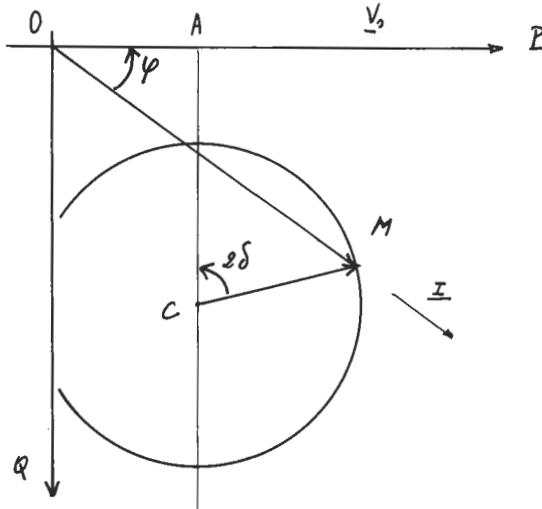


Fig. 15

On a : $OA = Y'_3$; en posant $\alpha = \frac{1}{\frac{R_s^2}{L_{sd} L_{sq} \omega^2} + 1}$,

$$CM = \frac{\alpha}{2\omega} \left(\frac{1}{L_{sq}} - \frac{1}{L_{sd}} \right);$$

$$AC = \frac{\alpha}{2\omega} \left(\frac{1}{L_{sd}} + \frac{1}{L_{sq}} \right).$$

B.3.2.3. Valeurs « nominales » de C_{em} , I_s .

$\delta = \delta_{opt} = 45^\circ$; **CM** est horizontal.

$P = 3 V_s^2 (OA + CM)$; la puissance électromagnétique vaut $P - 3 R_s I_s^2$.

On trouve : $P = 1,3 \text{ kW}$; $I_s = 16 \text{ A}$; $C_{em} = 11,8 \text{ N.m}$; $\cos \varphi = 0,3$.

B.3.2.4. Au démarrage, $\omega \simeq 0$; \underline{I}_s et \underline{V}_s sont colinéaires.

$\underline{I}_s = \frac{\underline{V}_s}{R_s}$; le moment du couple est toujours donné par :

$$C_{em} = \frac{3 N_r}{4} (L_{sd} - L_{sq}) I_s^2 \sin(2\psi).$$

En imposant $\psi = 45^\circ$, on obtiendrait la meilleure utilisation du courant. Le diagramme général de la fig. 8 montre que, dans ce cas, $\delta = -\psi$. On doit donc régler δ à -45° . On a donc :

$$I_s = 14,8 \text{ A}; \quad V_s = 7,4 \text{ V}; \quad C_{em} = 11,8 \text{ N.m.}$$

B.3.2.5. Loi $\delta(\omega)$ optimale.

Il suffit de conserver à ψ la valeur correspondant au fonctionnement nominal, avec le même courant d'intensité I_{sn} sur toute la plage de vitesse. En combinant les équations :

$$V_{sd} = R_s I_{sd} - L_{sq} \omega I_{sq} = -V_s \sin \delta$$

$$V_{sq} = R_s I_{sq} + L_{sd} \omega I_{sd} = V_s \cos \delta$$

avec $I_{sd} = I_s \sin \psi$ et $I_{sq} = I_s \cos \psi$, pour $I_s = I_{sn} = 16,3 \text{ A}$ et $\psi = 27,5^\circ$ qui sont les valeurs nominales, on trouve :

$$\text{loi } \delta(\omega) : \quad \text{tg } \delta = \frac{R_s \sin \psi - L_{sq} \omega \cos \psi}{R_s \cos \psi + L_{sd} \omega \sin \psi};$$

$$\text{loi } V_s(\omega) : \quad V_s = \frac{I_{sn}}{\cos \delta} (R_s \cos \psi + L_{sd} \omega \sin \psi).$$

PARTIE C

ONDULEUR DE TENSION

C.1. Charge résistive.

C.1.1. Si l'on note $v_1^*(t)$, la tension entre la borne d'entrée de la phase 1 et le point milieu fictif de la source continue, la tension $v^*(t)$ a la forme représentée sur la fig. 16 a.

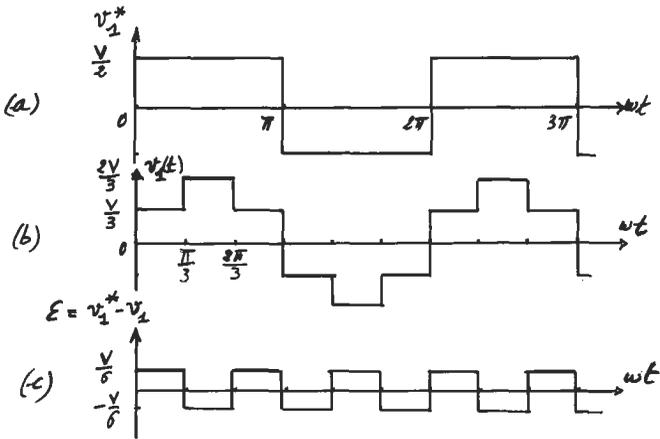


Fig. 16

En réalité, la tension V de la source est appliquée aux trois résistances groupées, soit, comme le représente la fig. 17 a (c'est le cas pour $0 \leq \omega t \leq \frac{\pi}{3}$), dans ce cas $v_1(t)$ vaut $\frac{V}{3}$; soit comme le représente la fig. 17 b (c'est le cas pour $\frac{\pi}{3} \leq \omega t < \frac{2\pi}{3}$), et la tension v_1 est égale à $\frac{2V}{3}$.

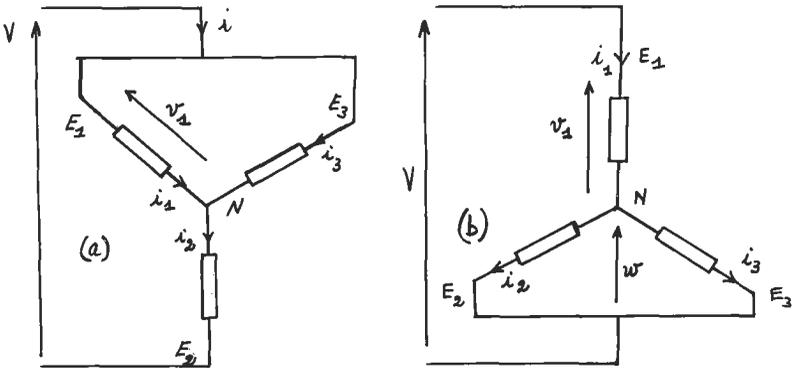


Fig. 17

La véritable tension v_1 est représentée sur la fig. 16 b. Elle ne diffère de $v_1^*(t)$ que par une tension $\varepsilon(t)$, représentée sur la fig. 16 c dont la période est $\frac{2\pi}{3}$.

Autrement dit, $v_1(t)$ et $v_1^*(t)$ ont même fondamental.

C.1.2. Le fondamental commun à $v_1(t)$ et $v_1^*(t)$, plus facile à calculer à partir de v_1^* , a pour valeur efficace $V_s = \frac{V\sqrt{2}}{\pi}$.

Pour avoir $V_s = V_{sn} = 90$ volts, il faut prendre $V = 200$ volts.

C.1.3. Pour obtenir $I_s = I_{sn}$, il suffit, en revanche de prendre $V = 16,5$ volts.

C.1.4. La source débite toujours $i = \frac{2V}{3R} = 22$ A.

Elle fournit donc une puissance $P_f = 16,5 \times 22 = 363$ W.

La puissance correspondant aux fondamentaux vaut :

$$P_1 = 3 \times \frac{16,5\sqrt{2}}{\pi} \times 14,85 = 331 \text{ W.}$$

La puissance consommée due aux harmoniques (32 W) est égale à 10 % de la puissance totale.

C.2. On tient compte des inductances ; $V = 16,5$ volts.

C.2.1. Considérons la plage $\frac{\pi}{3} \leq \omega t \leq \frac{2\pi}{3}$, où les phases sont couplées comme le représente la fig. 17 b.

$$\text{On a } v_1 = R i_1 + L \frac{di_1}{dt}; \quad w = R i_2 + L \frac{di_2}{dt} = R i_3 + L \frac{di_3}{dt}.$$

Comme $i_1 = i_2 + i_3$, on voit que l'on a toujours $v_1 = 2w$. Soit

$$V = 3w \quad \text{et} \quad v_1 = \frac{2V}{3}.$$

On a donc $\frac{2V}{3} = R i_1 + L \frac{di_1}{dt}$ et l'intensité i_1 change donc de valeur selon des lois exponentielles avec la constante de temps

$$\tau = \frac{L}{R} = 24 \text{ ms.}$$

La courbe $i_1(t)$ est représentée sur la fig. 18 a ; les autres courbes $i_{s2}(t)$ et $i_{s3}(t)$ s'en déduisent par translation.

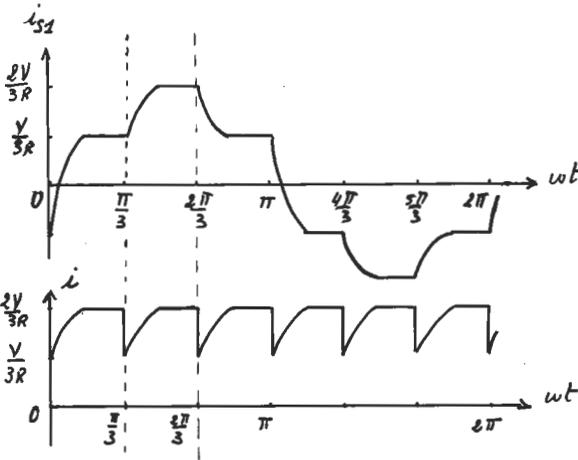


Fig. 18

L'intensité $i(t)$ fournie par la source continue est égale à $-i_{s2}(t)$ pour $0 \leq \omega t \leq \frac{\pi}{3}$, et à $i_{s1}(t)$ pour $\frac{\pi}{3} \leq \omega t \leq \frac{2\pi}{3}$, etc. Elle est représentée sur la fig. 18 b. Elle est périodique et de période $\frac{2\pi}{6}$.

C.2.2. Courants dans les diodes.

Plaçons-nous autour de l'instant $\omega t = \frac{\pi}{3}$.

Le courant dans la phase 3 (fig. 17) doit s'inverser dans la phase 3 : avant $\omega t = \frac{\pi}{3}$ il circule de E_3 vers N (fig. 17 a) avec une intensité égale à $\frac{V}{3R}$ (en valeur absolue). Après $\omega t = \frac{\pi}{3}$,

son expression, avec la convention de la fig. 17 *b* est :

$$i_3 = \frac{V}{3R} (1 - 2e^{-Rt/L}), \text{ car alors } i_3 = -i_{s3}.$$

Tant que cette intensité est négative, c'est la diode D_3 qui conduit le courant correspondant. La pointe de courant a donc

pour amplitude $\frac{V}{3R}$; elle a une durée égale à $\frac{L}{R} \ln 2 = 8,2 \text{ ms.}$

C.3. Fonctionnement à vitesse et tension nominales, machine inductive.

C.3.1. Considérons l'intervalle ωt compris entre $\frac{\pi}{3}$ et $\frac{2\pi}{3}$ (fig. 17 *b*). La tension V est alors appliquée à un ensemble de trois inductances L groupées comme le représente la fig. 17 *b*.

Le même raisonnement que celui conduit en C.2.1. montrerait

que pendant cet intervalle $v_1 = c^{stc} = \frac{2V}{3} = L \frac{di_1}{dt}$.

Par conséquent, pour $\frac{\pi}{3} \leq \omega t \leq \frac{2\pi}{3}$, $\frac{di_1}{dt} = \frac{2V}{3L} = 22,5 \text{ A/ms.}$

Avec les conventions de la fig. 17 *b*, on a de même :

$$\frac{di_2}{dt} = \frac{di_3}{dt} = \frac{V}{3L} = 11,2 \text{ A/ms.}$$

On en déduit que de $\frac{\pi}{3}$ à $\frac{2\pi}{3}$, le taux d'accroissement de

i_{s1} est $\frac{2V}{3L}$, qu'il devient égal à $\frac{V}{3L}$ de $\frac{2\pi}{3}$ à π , puis à $-\frac{V}{3L}$

de π à $\frac{4\pi}{3}$, etc.

La fig. 19 *b* donne l'allure du courant $i_{s1}(t)$ qui est une fonction alternative du temps, de valeur moyenne nulle.

Les valeurs numériques, $(i_{s1})_{max} = 23 \text{ A}$, etc., proviennent du fait qu'à 750 tours par minute, la période de $i_{s1}(t)$ est égale à 6,13 ms, et $\frac{T}{6}$ à 1,03 ms. Ainsi, de $\frac{\pi}{3}$ à $\frac{2\pi}{3}$, i_{s1} croît de :

$$\Delta i_{s1} = 1,03 \times 22,5 = 23 \text{ A} \quad \text{etc.}$$

Le courant dans la source est périodique, de période $\frac{T}{6}$.

De $\frac{\pi}{3}$ à $\frac{2\pi}{3}$ son intensité est égale à i_{s1} , d'où la courbe dessinée sur la fig. 19 c.

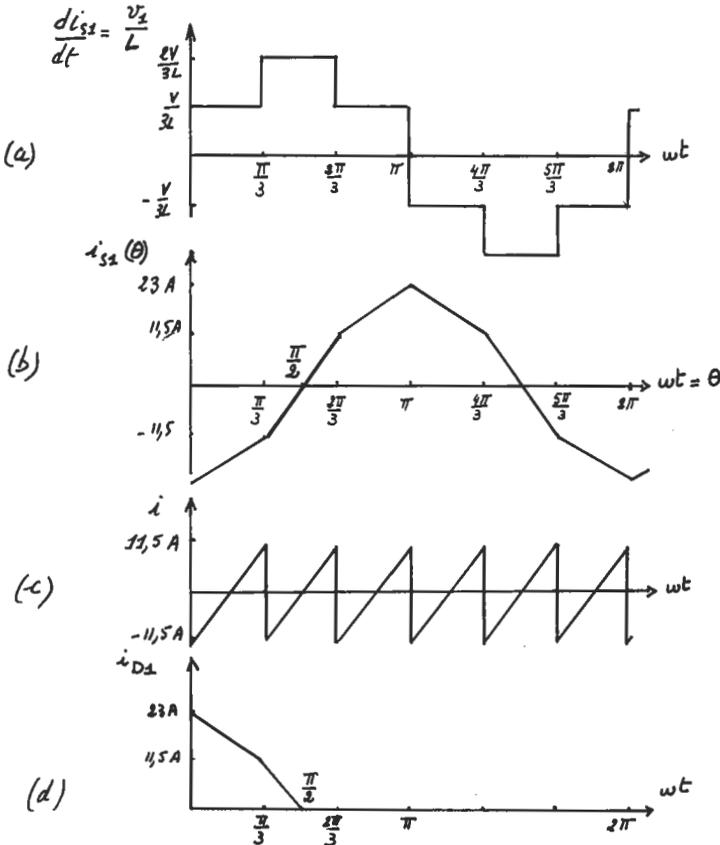


Fig. 19

C.3.2. $(i_{s1})_{max} = 23$ A ; les autres intensités, i_{s2} et i_{s3} , sont

décalées respectivement de $\frac{2\pi}{3}$ et $\frac{4\pi}{3}$ en retard par rapport à i_{s1} .

La valeur moyenne de $i(t)$ est nulle puisque seules les inductances de la machine ont été prises en compte et qu'on les a considérées comme constantes [les parties A et B de ce problème ont montré que le moment du couple électromagnétique, C_2 , est proportionnel à $(L_{sd} - L_{sq})$]. Dans ces conditions, le couple électromagnétique de la machine est nul, celle-ci n'absorbe pas de puissance et $i(t)$ a une valeur moyenne nulle.

En revanche, l'amplitude crête à crête de son ondulation vaut 23 A.

C.3.3. Courants dans les diodes et les transistors.

La diode D_1 , par exemple, conduit de 0 à $\frac{\pi}{2}$. C'est la durée pendant laquelle l'interrupteur transistor-diode n° 1 conduit et où l'intensité i_{s1} est négative.

On en déduit la forme de $i_{D1}(t)$ représentée sur la fig. 19 *d*.

Sa valeur maximale $(i_{D1})_{max}$ est égale à 23 A.

Sa valeur moyenne $(i_{D1})_{moy}$ vaut 3,3 A.

Ce sont exactement les mêmes valeurs pour les transistors, qui conduisent, chacun après la diode qui lui est associée, un courant qui a la même forme.

C.4. Fonctionnement nominal sinusoïdal.

C.4.1. $\varphi_n = 72,5$ degrés ; $I_{sn}\sqrt{2} = 21$ A.

La fig. 20 *a* représente sur la même figure l'onde $v_1^*(\vartheta)$ et la courbe $i_{s1}(\vartheta)$, avec $\vartheta = \omega t$.

Dans les conditions nominales, $i_{s1}(\vartheta) = I_{sn}\sqrt{2} \sin(\vartheta - \varphi_n)$.

De 0 à $\frac{\pi}{3}$, $i = i_{s1} + i_{s3} = -i_{s2}$;

de $\frac{\pi}{3}$ à $\frac{2\pi}{3}$, $i = i_{s1}$ etc.

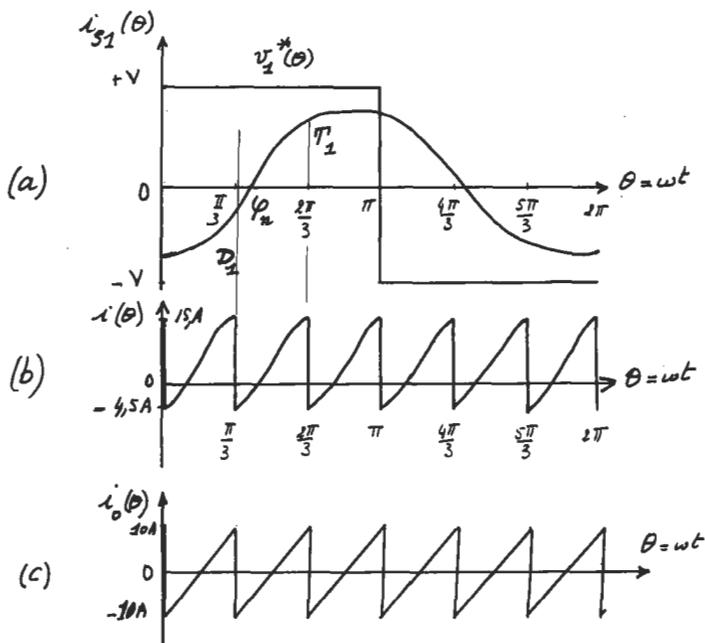


Fig. 20

Montrons qu'il s'agit d'une intensité périodique de période $\frac{T}{3}$ et donc de pulsation $6\omega_s$.

De 0 à $\frac{\pi}{3}$, $i(\theta) = -i_{s2}(\theta) = i_{s2}(\theta + \pi)$. En effet i_{s2} est alternative et donc $i_{s2}(\theta + \pi) = -i_{s2}(\theta)$. Mais i_{s2} fait également partie d'un système triphasé de courants, aussi :

$$i_{s2}(\theta + \pi) = i_{s1}\left(\theta + \pi - \frac{2\pi}{3}\right).$$

Donc, de 0 à $\frac{\pi}{3}$: $i(\theta) = i_{s1}\left(\theta + \frac{\pi}{3}\right)$

$$\text{de } \frac{\pi}{3} \text{ à } \frac{2\pi}{3} : i(\vartheta) = i_{s1}(\vartheta).$$

On en déduit bien que $i(\vartheta) = i\left(\vartheta + \frac{\pi}{3}\right)$ etc.

La fig. 20 b montre la courbe $i(\vartheta)$ qui reproduit 6 fois par période la portion de courbe $i_{s1}(\vartheta)$ pour ϑ compris entre $\frac{\pi}{3}$ et $\frac{2\pi}{3}$.

$$i_{s1}\left(\frac{\pi}{3}\right) = I_{sn} \cdot 2 \sin\left(\frac{\pi}{3} - \varphi_n\right) = -4,5 \text{ A};$$

$$i_{s1}\left(\frac{2\pi}{3}\right) = I_{sn} \cdot 2 \sin\left(\frac{2\pi}{3} - \varphi_n\right) = 15,5 \text{ A}.$$

L'amplitude crête à crête de l'ondulation de $i(t)$ est donc de 20 A. Calculons sa valeur moyenne \bar{i} :

$$\bar{i} = \frac{3}{\pi} I_{sn} \sqrt{2} \int_{\pi/3}^{2\pi/3} \sin(\vartheta - \varphi_n) d\vartheta = 6,0 \text{ A}.$$

C.4.2. Courants dans les diodes et les transistors.

De 0 à φ_n , le courant d'intensité $|i_{s1}(\vartheta)|$ passe dans D_1 .

$$(i_{D1})_{max} = I_{sn} \sqrt{2} \sin \varphi_n = 20 \text{ A}$$

$$(i_{D1})_{mov} = \frac{I_{sn} \sqrt{2}}{2\pi} \int_0^{\varphi_n} -\sin(\vartheta - \varphi_n) d\vartheta = 2,3 \text{ A}.$$

Le courant i_{s1} ne traverse l'interrupteur 1 grâce au transistor T_1 que pendant l'intervalle compris entre φ_n et π .

$$(i_{T1})_{max} = I_{sn} \sqrt{2} = 21 \text{ A}$$

$$(i_{T1})_{mov} = \frac{I_{sn} \sqrt{2}}{2\pi} \int_{\varphi_n}^{\pi} \sin(\vartheta - \varphi_n) d\vartheta = 4,4 \text{ A}.$$

C.5. Etude du filtre LC vu du côté onduleur.

C.5.1. L'ondulation modélisée $i_0(\vartheta)$ de $i(\vartheta)$ est représentée sur la fig. 20 c. Elle a une amplitude crête à crête de 20 A.

Le calcul du fondamental de cette fonction périodique s'effectue sans difficulté (intégration par parties). On trouve que son

amplitude I_a vaut $\frac{20}{\pi}$ A, soit 6,4 A.

Sa valeur efficace est donc égale à 4,5 A.

C.5.2., C.5.3. Ondulation de i_h et de v :

$$i_h - C \frac{dv}{dt} = i(t) \simeq I_o + I_a \sin(\omega_a t)$$

$$v = v_h - L \frac{di_h}{dt}; \text{ donc } i_h - C \frac{dv_h}{dt} + LC \frac{d^2 i_h}{dt^2} = I_o + I_a \sin \omega_a t.$$

Posons $i_h = I_o - I_{ha} \sin(\omega_a t)$, et tenons compte du fait que la tension v_h est constante.

Nous obtenons : $I_{ha}(LC \omega_a^2 - 1) = I_a$, soit :

$$I_{ha} = \frac{I_a}{LC \omega_a^2 - 1}.$$

Posons maintenant : $v = v_h - V_a \cos(\omega_a t)$.

$$\text{Nous obtenons : } V_a = \frac{L \omega_a I_a}{LC \omega_a^2 - 1}.$$

A 750 tr/min, il faut donner à ω_a la valeur :

$$6 \times 13 \Omega_n = 6,1 \cdot 10^3 \text{ rad/s.}$$

Prenons $L = 1,5$ mH et $C = 500$ μ F, valeurs utilisées dans la suite du problème (voir la question D.1.2.2.).

On a alors $LC \omega_a^2 = 28$, valeur très supérieure à 1, donc :

$$I_{ha} \simeq \frac{I_a}{LC \omega_a^2} = 0,23 \text{ A, valeur très faible,}$$

$$V_a \simeq \frac{I_a}{C \omega_a} = 2,0 \text{ V, valeur parfaitement acceptable devant la}$$

tension moyenne nominale $V = 90$ V.

On remarque que pour les vitesses de rotation assez élevées, V_a diminue quand la vitesse de la machine augmente (comme $\frac{1}{\omega_a}$), mais cette diminution est moins rapide que celle de I_{ha}

qui varie comme $\frac{1}{\omega_a^2}$.

Pour $\Omega = 250$ tr/min, $\omega_a = 2,03 \times 10^3$ rad/s, $LC\omega_a^2 = 2,5$. Cette valeur n'est pas très grande devant l'unité. Elle conduit aux valeurs :

$$I_{ha} = 4,3 \text{ A}$$

$$V_a = 13 \text{ V.}$$

Ces valeurs sont un peu fortes et remettent quelque peu en cause, pour ce fonctionnement particulier, les modélisations du hacheur et de l'ensemble onduleur-machine.

PARTIE D

ETUDE DU HACHEUR

D.1. La tension v est constante.

D.1.1. La conduction est ininterrompue.

D.1.1.1. La tension v_h est représentée sur la fig. 21 a.

D.1.1.2. $v = v_h - L \frac{di_h}{dt}$; montrons que $\bar{v} = \bar{v}_h$:

(Nous indiquons par un trait l'opération : valeur moyenne). Nous trouvons :

$$\bar{v} = \bar{v}_h - L \frac{\overline{di_h}}{dt}; \quad \bar{v} = V; \quad \bar{v}_h = a E;$$

$$\frac{\overline{di_h}}{dt} = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{di_h}{dt} dt = \frac{1}{T} [i_h(T) - i_h(0)].$$

Puisque la tension v est considérée comme constante, i_h est une fonction périodique du temps, de période $T = \frac{1}{F} = 0,2$ ms.

Par conséquent, la valeur moyenne de sa dérivée est nulle :

$$V = a E.$$

D.1.1.3. Les différents temps de commutation du transistor et de la diode (temps de retard, de montée, de stockage, de descente), de l'ordre de la microseconde, rendrait illusoire la

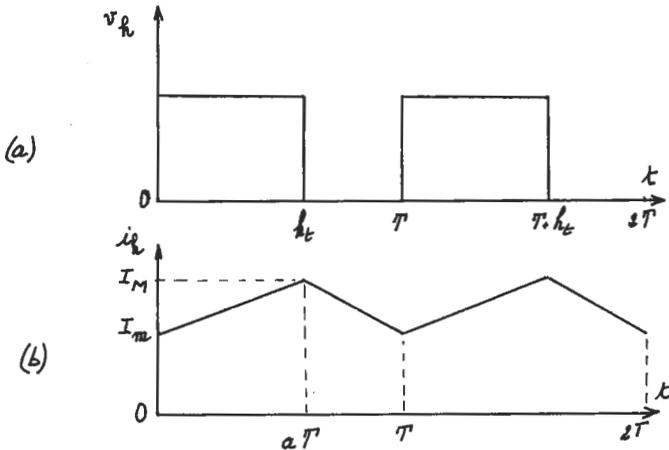


Fig. 21

modélisation qui les suppose parfaits si leur durée de conduction théorique devenait inférieure à 10 μ s.

Pour $h_t = 10 \mu$ s, $\alpha = 0,010^{-2}$, $V = 10,5$ V.

Pour $h_d = 10 \mu$ s, $\alpha = 0,95$, $V = 200$ V.

D.1.1.4. La courbe représentant $i_h(t)$ est dessinée sur

la fig. 21 b. Pour $0 \leq t \leq h_t$, $\frac{di_h}{dt} = \frac{E - V}{L} = \frac{E(1 - a)}{L} = c^{ste}$;

i_h augmente linéairement ; sa variation $2 \Delta i_h$ vaut $\frac{E(1 - a) a T}{L}$.

$$(i_h)_{max} = I + \frac{E(1 - a) a T}{2L}$$

$$(i_h)_{min} = I - \frac{E(1 - a) a T}{2L}$$

D.1.1.5. Différents phénomènes de commutation négligés dans ce problème, entraînant notamment un surcourant important traversant à la fois le transistor (courant direct) et la diode (courant inverse) juste après les instants 0, T, etc. de commande du transistor, entraînent la nécessité de surdimensionner quelque peu le transistor et la diode (de 30 % environ).

On prendra par exemple :

$$I_{T \max} = I_{D \max} = 40 \text{ A}; \quad V_{CE \max} = V_{D1 \max} = 300 \text{ V}.$$

D.1.2. Limite de la conduction continue.

D.1.2.1. A la suite de la conduction continue :

$$(i_h)_{\min} = I_m = 0.$$

$$I = \frac{E(1-a) a T}{2L}.$$

D.1.2.2. Condition assurant la conduction continue.

On doit avoir : $I = \frac{V}{R_e} = \frac{a E}{R_e} > \Delta i_h = \frac{E(1-a) a T}{2L}$. Cela

entraîne la condition : $L > \frac{(1-a) R_e T}{2}$.

Pour $a \geq 0,5$, c'est pour $R_e = (R_e)_{\max} = 30 \Omega$ que cette condition est la plus difficile à réaliser. Elle est satisfaite pour :

$$L = 1,5 \text{ mH}.$$

D.1.2.3. Si a peut décroître jusqu'à sa valeur plancher 0,05, on doit avoir $L = 2,85 \text{ mH}$ pour assurer toujours la conduction ininterrompue.

D.1.3. Conduction interrompue.

D.1.3.1. Nous supposons que l'intensité i_h s'annule aux instants θT , $T + \theta T$, etc. (fig. 22 a).

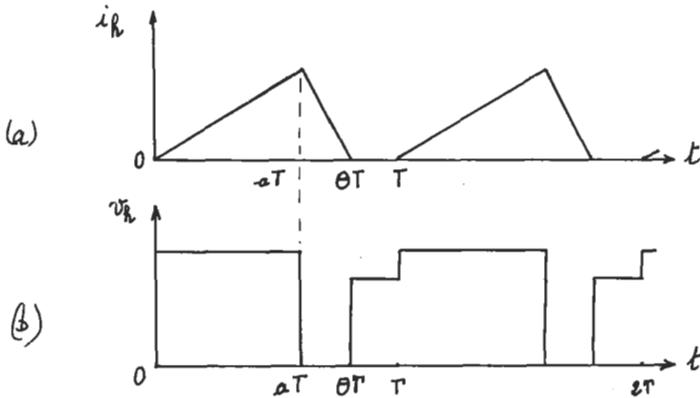


Fig. 22

Lorsque $i_h = 0$, la tension v_h aux bornes de la diode est égale à la tension V aux bornes du condensateur.

La fig. 22 *b* représente graphiquement $v_h(t)$.

D.1.3.2. Caractéristique $I(V)$.

Le raisonnement de la question D.1.1.2. est toujours valable : on a toujours l'égalité $\bar{v}_h = \bar{v}$.

Mais si l'on a toujours $\bar{v} = V$, en revanche, on doit écrire maintenant :

$$\bar{v}_h = a E + (1 - \vartheta) V.$$

On en déduit la relation : $a E = \vartheta V$.

Il est par ailleurs facile de calculer $I = \bar{i} = \bar{i}_h$. On trouve :

$$I = \frac{\vartheta}{2} \frac{E - V}{L} a T.$$

Remplaçons dans cette expression le facteur ϑ par sa valeur. Nous obtenons :

$$I = \frac{a^2 T E}{2 L} \left(\frac{E}{V} - 1 \right)$$

D.1.3.3. Modélisation du hacheur.

La représentation graphique de l'expression précédente est matérialisée par la courbe (D) de la fig. 23 : c'est une portion

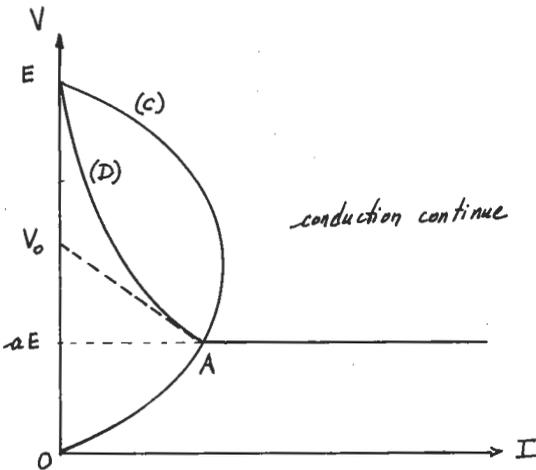


Fig. 23

d'hyperbole équilatère. La courbe (C) de la même figure, d'équation $I = \frac{T}{2EL} V(E - V)$, marque la limite entre les zones de conductions continue et interrompue. (C) est une parabole.

Nous nous proposons de remplacer par une droite, à l'intérieur du domaine limité par (C), la portion de caractéristique (D) située près du point A. (A l'extérieur de (C), la tension V est égale à E quel que soit le courant débité par le hacheur, aussi la caractéristique est-elle une droite horizontale pour une valeur de a donnée).

Calculons $\left(\frac{dV}{dI}\right)_A = -R_h$, sachant que le point A est caractérisé par $V = aE$. On a : $\frac{dI}{dV} = -\frac{a^2 T E^2}{2L V^2}$, donc :

$$R_h = \frac{2L}{T} = 15 \Omega.$$

Il ne reste plus à écrire que la caractéristique tracée en pointillés sur la fig. 23 passe par le point

$$\begin{cases} I = \frac{ET}{2L} a(1-a) \\ V = aE. \end{cases}$$

On trouve $V_0 = Ea(2-a)$.

D.1.3.4. Caractéristique de réglage $V(a)$ pour :

$$L = 1,5 \text{ mH.}$$

Pour $a > \frac{1}{2}$, nous avons vu que la conduction ne peut être interrompue. On a donc $V = aE$.

Pour $a < \frac{1}{2}$, la condition $L > \frac{(1-a)R_e T}{2}$ n'est plus satisfaite pour $R_e = (R_e)_{max} = 30 \Omega$, valeur correspondant à la charge du hacheur lorsque $N = 750 \text{ tr/min}$.

La conduction est donc interrompue.

On a donc, d'une part, $V = V_0 - R_h I$, avec $R_h = 15 \Omega$, et d'autre part $V = R_e I$ avec $R_e = 30 \Omega$.

On en déduit la relation $V = \frac{R_c}{R_c + R_h} V_o = \frac{2}{3} E a (1 - a)$.

La fig. 24 représente l'ensemble de la caractéristique $V(a)$.

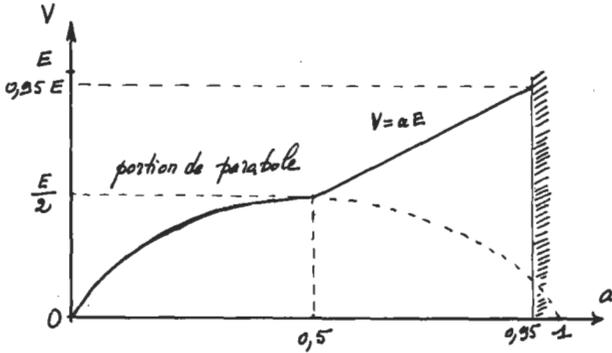


Fig. 24

D.2. La tension v n'est plus constante: étude du filtre LC vu du côté hacheur.

D.2.1. Les inductances des enroulements de la machine à réluctance variable imposent une certaine « inertie » à l'intensité $i(t)$ qui est prise en compte par le générateur de courant.

En régime de conduction ininterrompue, la tension v_h a la forme dessinée sur la fig. 21 a; elle est donc imposée et ne dépend que de paramètre a . Un générateur de tension la modélise donc parfaitement.

D.2.2. Calcul des ondulations résiduelles dues au hacheur. Le fondamental de $v_h(t)$ a pour amplitude :

$$V_{ha} = \frac{2E}{\pi} \sin(\pi a).$$

L'équation $i_h - C \frac{dv_h}{dt} + LC \frac{d^2 i_h}{dt^2} = i(t)$, établie à la question C.5.2., est toujours valable.

Posons $i_h = I + I_{ha} \sin(\omega t)$, et $v_h = a E + V_{ha} \cos(\omega t)$. On trouve :

$$I_{ha} = \frac{C\omega V_{ha}}{LC\omega^2 - 1}$$

ω est la pulsation correspondant à la fréquence de fonctionnement du hacheur. On a donc : $\omega = \pi \cdot 10^4$ et $LC \omega^2 = 740 \gg 1$. On en déduit la relation :

$$I_{ha} \simeq \frac{V_{ha}}{L\omega} = \frac{2 E}{\pi L\omega} \sin(\pi a).$$

Enfin, l'équation $i_h = I + C \frac{dv}{dt}$ entraîne $I_{ha} = C\omega V_a$, soit

$$V_a = \frac{I_{ha}}{C\omega} = \frac{2 E}{\pi LC \omega^2} \sin(\pi a).$$

Les valeurs maximales de ces amplitudes d'ondulation sont obtenues pour la valeur $a = 0,5$.

On a alors :

$$V_{ha} = 134 \text{ V}; \quad I_{ha} = 2,8 \text{ A}; \quad V_a = 0,2 \text{ V}.$$

C'est cette dernière valeur qui est importante : dans ce sens, où la fréquence des ondulations est fixe, le filtre est parfaitement efficace.

R. MOREAU.

SESSION DE 1988

Agrégation**SCIENCES PHYSIQUES****Option Chimie****Epreuve A****COMPOSITION DE CHIMIE**

(Durée : 5 heures)

SOLUTION**1. L'INTERACTION MÉTAL-LIGAND : APPROCHE FONDAMENTALE****1.1. L'élément de transition.****1.1.1. Définitions¹⁻³.**

a) Un élément de transition est un élément qui, dans l'un de ses degrés d'oxydation, comporte un ou des niveaux *d* partiellement vacants¹. Cette définition est parfois étendue aux niveaux *f*. Ce n'est pas le cas ici.

b) Dans la classification périodique, les éléments de transition se situent entre les éléments du bloc *s* (alcalins et alcalino-terreux) et les éléments du bloc *p*. Ils constituent, à partir de la 4^e ligne de la classification, le bloc *d* compris entre le numéro atomique $Z = 21$, le scandium et le numéro atomique $Z = 80$, le mercure. Les éléments Zn, Cd, Hg, bien que possédant des niveaux *d* occupés, y compris dans leur état d'oxydation maximal (d^{10}), sont néanmoins souvent considérés comme des éléments de transition.

c) Les éléments de la première période sont, par ordre de numéro atomique croissant :

	<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
$Z =$	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30

1.1.2. Définitions.

a) Orbitale atomique : on appelle orbitale atomique une fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger, fonction propre de l'hamiltonien monoélectronique du système atomique⁴.

b) Dans un atome hydrogénoïde, les valeurs E_n de l'énergie, valeurs propres de l'hamiltonien monoélectronique, s'expriment en fonction du nombre quantique principal, n , par la relation :

$$E_n \propto -1/n^2 = -2\pi^2 me^4 Z^2 / (4\pi\epsilon_0)^2 h^2 n^2 = -13,6/n^2 \text{ (eV)}$$

Z est le numéro atomique, n est un entier strictement positif.

c) Le moment angulaire électronique, \mathbf{L} , s'exprime en fonction du nombre quantique secondaire ou azimutal, l , par la relation :

$$L^2 = l(l+1)(h/2\pi)^2$$

l est également un nombre entier.

d) La composante axiale de \mathbf{L} , L_z , s'exprime en fonction du nombre quantique magnétique m , par la relation :

$$L_z = m h/2\pi.$$

e) Les valeurs permises pour les nombres quantiques sont les suivantes :

n est un nombre entier strictement positif : $n > 0$,

l est un nombre entier qui peut varier de 0 à $n-1$:

$$0 \leq l \leq n-1,$$

m peut prendre toutes les valeurs entre l et $-l$, $0 \pm 1, \dots, \pm l$:

$$-l \leq m \leq l.$$

f) Une orbitale d est une orbitale atomique pour laquelle :

$$l = 2 \quad -2 \leq m \leq 2 \quad \text{et} \quad n \geq 3.$$

Une orbitale est définie par un ensemble de nombres quantiques n , l , m . Pour une valeur de $n \geq 3$ donnée, il y a donc 5 orbitales d , correspondant aux valeurs $-2, -1, 0, 1, 2$ de m .

1.1.3. Représentation des orbitales d^4 .

La fonction d'onde $\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)$ — où r , ϑ et φ sont les coordonnées polaires sphériques — peut s'exprimer en séparant les variables, en fonction du produit de la fonction radiale $R_{nl}(r)$ et de la fonction angulaire, $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$:

$$\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{l,m}(\vartheta, \varphi).$$

a) Nombre de nœuds :

Le nombre de nœuds (ou mieux, de surfaces nodales) de la fonction d'onde électronique totale $\Psi_{n,l,m}$ est $n-1$.

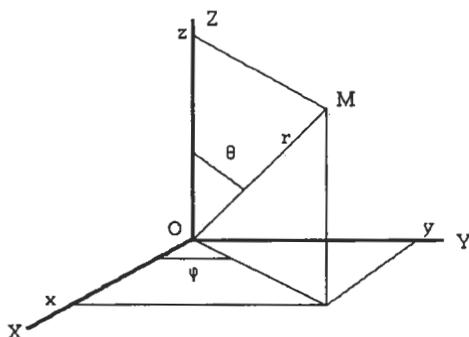


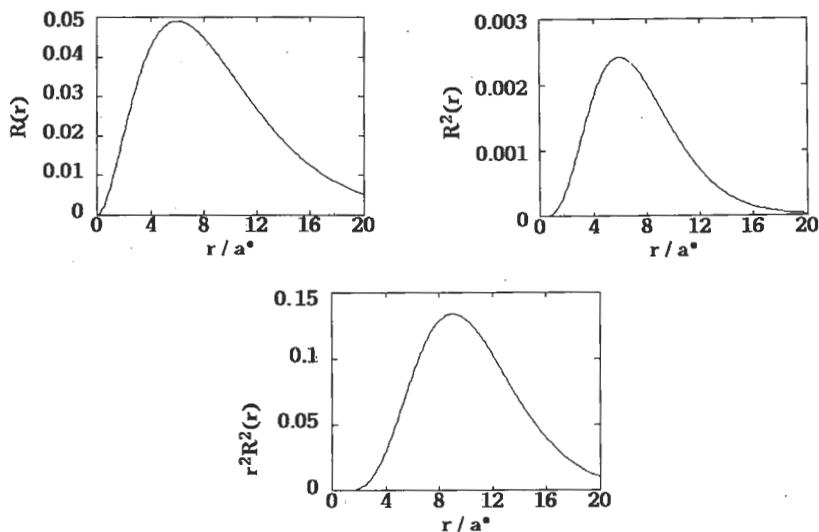
Fig. 1. — Coordonnées cartésiennes et polaires sphériques.

Le nombre de nœuds de la fonction angulaire $Y_{l,m}$ est égal à l .

Le nombre de nœuds de la fonction radiale R_{nl} est donc égal à $x = n - l - 1$; dans le cas d'une orbitale d , cela conduit à $x = 0$ pour $n = 3$, à $x = 1$ pour $n = 4$, $x = 2$ pour $n = 5$, etc.

b) Représentation graphique des orbitales d .

Cette représentation est donnée sur les fig. 2 et 3.

Fig. 2. — Fonctions radiales des orbitales d .

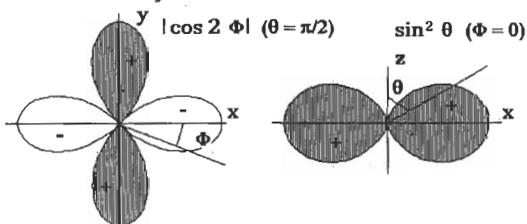
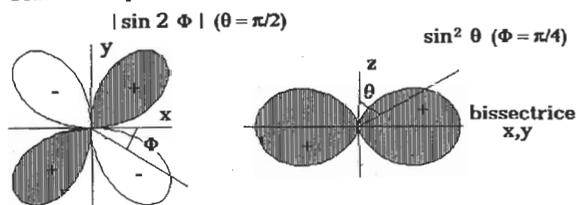
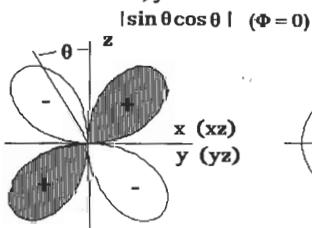
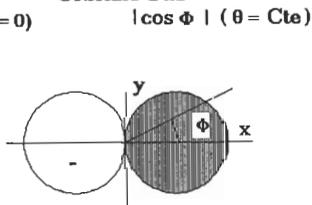
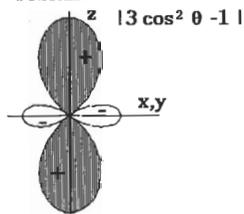
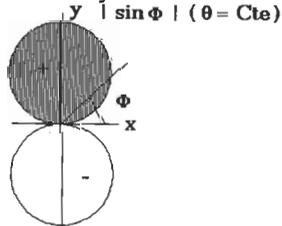
Orbitale d $x^2 - y^2$ Orbitale d xy Orbitales d xz, yz Orbitale d xz Orbitale dz^2 Orbitale d yz 

Fig. 3. — Fonctions angulaires des orbitales d.

Pour les fonctions radiales R , on a représenté en ordonnée soit la fonction d'onde radiale $R(r)$, soit son carré $R^2(r)$, soit le produit $r^2 R^2(r)$ (fig. 2). L'échelle en ordonnée tient compte de la normalisation à 1 lorsque r varie de 0 à l'infini. L'abscisse est le rapport r/a_0 , où r est la distance au noyau et a_0 le rayon de l'atome de Bohr. R^2 représente la densité électronique à ϑ et φ constants. $r^2 R^2(r)$ est proportionnelle à la fonction de distribution radiale dans les mêmes conditions. Les fonctions ont été calculées pour $Z = 1$.

Pour les fonctions angulaires Y des orbitales d (fig. 3), on a représenté une grandeur qui est proportionnelle aux fonctions ci-après, exprimant la variation angulaire de Y en fonction des angles ϑ et φ , et qui ont même symétrie que les produits z^2 , yz , etc. :

$$\begin{aligned} d_z^2 &\propto 3 \cos^2 \vartheta - 1 \\ d_{yz} &\propto \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi \\ d_{xz} &\propto \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi \\ d_{x^2-y^2} &\propto \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi \\ d_{xy} &\propto \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi. \end{aligned}$$

Les figures représentent la distribution angulaire sous la forme de courbes polaires de Y , dans différents plans : la courbe représentée correspond à l'intersection d'une surface où Y possède une valeur constante, avec le plan choisi.

1.2. Ligands^{1-3,5}.

1.2.1. Définition^{1-3,5}.

Un ligand est une espèce chimique, ion ou molécule, mono ou polyatomique, susceptible d'être lié à un métal ou à un de ses ions, par un doublet électronique, disponible sur le ligand ou formé par la mise en commun d'un électron du ligand et du métal. Un ligand est le plus souvent une base au sens de Lewis.

1.2.2. Classification des ligands^{1-3,5-8}.

La classification des ligands peut reposer sur divers paramètres :

a) la classification la plus évidente, et la plus incontestable, est celle fondée sur la nature de l'atome lié au métal :

C, carbone, dans CO par exemple, qui donne naissance aux métaux carbonyles ; la liaison $M-C$ est à la base de la chimie organométallique ;

N, azote, dans NH_3 (complexes ammines) et dans les amines ;

P, phosphore, dans PH_3 et dans les phosphines ;

O, oxygène, dans l'eau H_2O (complexes aqua), l'ion hydroxyde (complexes hydroxo), l'ion oxyde O^{2-} (complexe oxo), l'ion peroxyde, O_2^{2-} (complexe peroxy) et les dérivés oxygénés ;

S, soufre, dans l'ion sulfure S^{2-} (complexes thio), l'ion hydrogène sulfure HS^- (complexes mercapto), etc.

F, fluor dans l'ion fluorure (complexe fluoro) et les halogénures (complexes halogéno) ;

N.B. : pour la nomenclature, cf. la référence 6.

b) la classification fondée sur la structure des ligands est également immédiate : certains ligands possèdent un seul atome liant (monodente), d'autres plusieurs atomes liants (bi ou polydentes). Cette classification permet de préciser la stéréochimie du complexe lui-même (fig. 4).

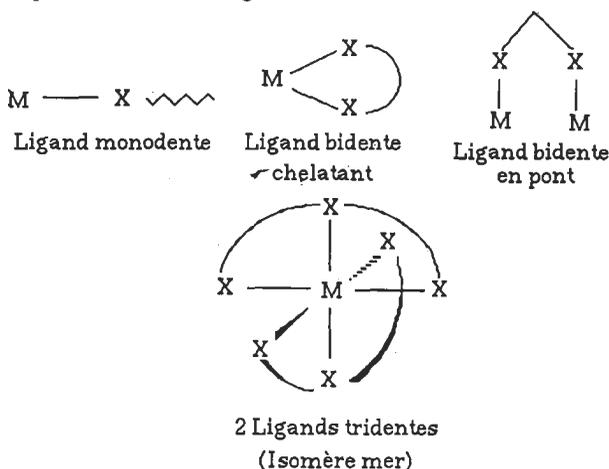


Fig. 4. — Exemples de ligands.

On distingue donc :

- les ligands monodentes, à un seul atome lié ;
- les ligands bidentes et polydentes : deux ou plusieurs atomes liés. Les atomes liés peuvent être fixés sur un même centre métallique, il s'agit alors d'un chélate (diamines, diphosphines), ou sur plusieurs centres métalliques, le ligand joue alors le rôle de pont (CN^- , NO_2^- , carboxylates,...). Les ligands à

plusieurs atomes liés ont donné lieu à la nomenclature dite *hapto* (η), du grec *haptein*, signifiant « se lier ». Le benzène, dans le benzène tris carbonyle chrome est hexahapto, η^6 , par exemple. Cette nomenclature permet de simplifier la description de la géométrie des complexes⁶.

Le nombre d'atomes fixés autour d'un centre métallique est le nombre de coordination du complexe. Les principales structures et nombres de coordination rencontrés sont l'octaèdre (6), la pyramide à base carrée (5), la bipyramide trigonale (5), le tétraèdre (4) et le plan carré (4) (fig. 5).

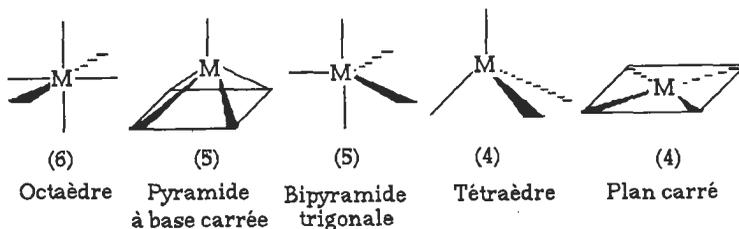


Fig. 5. — Quelques nombres de coordination et stéréochimies.

Les principales isoméries sont les suivantes^{1-3,7} :

- de constitution ($\{MX_4Y_2\}$ Y et $\{MX_3Y_3\}$ X par exemple) ;
- de liaison (M—NCS ou M—SCN) ;
- stéréo-isomérie : les stéréo-isomères sont des complexes de même formule chimique où les liaisons entre atomes sont identiques, mais où la configuration des atomes dans l'espace est différente. Les énantiomères sont des stéréo-isomères non superposables à leur image dans un miroir, et les diastéréo-isomères sont les stéréo-isomères non énantiomères. L'isomérisie *cis-trans* est une forme de diastéréo-isomérisie ; un cas important d'énantiomérisie est celui des complexes octaédriques à 3 ligands bidentes (fig. 6).

c) la classification fondée sur le nombre d'électrons du ligand qui participent à la liaison est riche en information sur la structure électronique ; elle est parfois plus arbitraire :

- ligands à 1 électron : radical R^\bullet , CH_3^\bullet , SH^\bullet , halogène Cl^\bullet ;
- ligands à 2 électrons : une base de Lewis participe pour 2 électrons (Cl^- , NH_3 , alcènes, etc.) ;
- ligands à 3 électrons : ce sont des ligands polydentes, allyle, carboxylate (fig. 7) ;

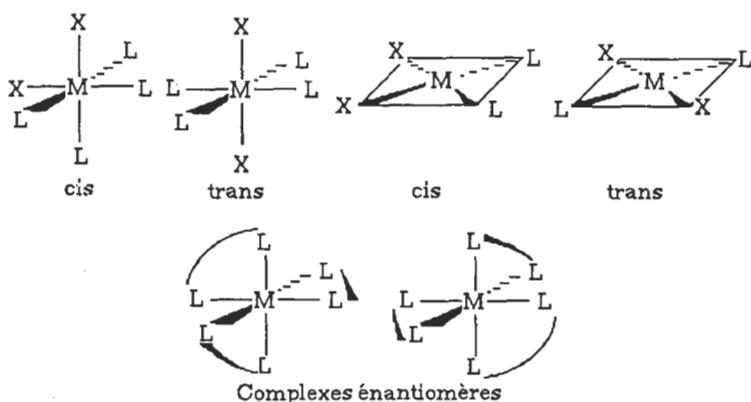


Fig. 6. — Exemples d'isoméris.

— les ligands polydents peuvent participer pour plusieurs électrons (2 pour l'éthylène, 4 pour le butadiène, 6 pour le benzène, etc.) (fig. 7).

La classification des ligands, proposée par M. L. H. GREEN⁸, s'avère particulièrement commode. Elle consiste à distinguer les ligands **L**, bases de Lewis, donnant 2 électrons à la liaison (NR_3 , PR_3 , CO , alcènes...), et les ligands **X**, apportant 1 seul électron à la liaison (H^\bullet , X^\bullet , $\bullet\text{COR}$, R^\bullet ...). Tous les ligands polydents **Y** sont considérés comme étant équivalents à la somme de plusieurs ligands **X** et **L**. La charge du ligand est incluse dans le décompte : $\text{X}^- \equiv \text{L}$ (2 électrons) et $\text{L}^+ \equiv \text{X}$ (1 électron). Ainsi, le radical allyle = LX , le butadiène = L_2 , le cyclopentadiène C_5H_6 (en abrégé Cp), est un ligand à 4 électrons, le radical cyclopentadiényle est un ligand à 5 électrons $\text{Cp}^\bullet \equiv \text{L}_2\text{X}$ et l'anion cyclopentadiényle, Cp^- , où $\text{X}^- \equiv \text{L}$, est un ligand à 6 électrons, L_3 (fig. 7, tableau 1).

d) le classement des ligands en fonction du type de la liaison formée est le plus fondamental, dans la mesure où il synthétise l'ensemble des classements précédents, dans une des-

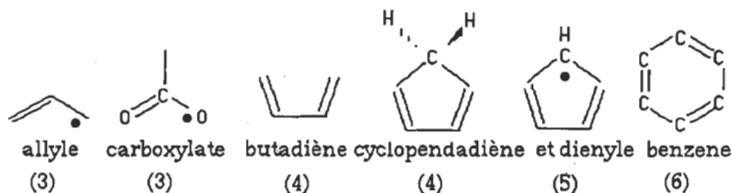


Fig. 7. — Nombre d'électrons échangés par quelques ligands.

cription de nature quantique, qui dépend de la structure électronique du ligand et du métal. On distingue, de ce point de vue, deux grandes classes de liaisons correspondant à deux symétries différentes de la liaison (fig. 8) :

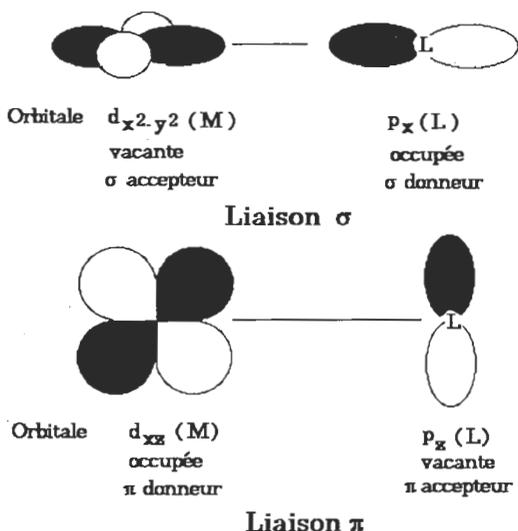


Fig. 8. — Liaisons σ et π .

- les liaisons σ donnent des complexes σ , ou complexes classiques ; elles ne sont pas l'apanage des métaux de transition ; la liaison σ est de révolution autour de l'axe de la liaison ; les ligands correspondants sont uniquement des bases de Lewis ;
- les liaisons π donnent des complexes π et ne sont pratiquement formés qu'avec les ions de transition, car elles impliquent la mise en œuvre des orbitales d . La liaison comporte un plan de symétrie, au moins. Seuls certains ligands peuvent donner lieu à des liaisons π . Dans un complexe π , le ligand a le plus souvent les deux caractères, σ donneur et π accepteur ; l'exemple le plus démonstratif est celui de l'ammoniac et de la phosphine : l'ammoniac est un ligand uniquement σ donneur ; la phosphine est à la fois σ donneur et π accepteur grâce aux orbitales d accessibles du phosphore.

1.2.3. Classification des ligands énumérés dans l'énoncé.

La caractérisation des ligands proposés est indiquée dans le tableau 1, où sont appliquées les règles précédentes.

1.2.4. Discussion.

La présentation qui précède met déjà l'accent sur l'intérêt de chacune des classifications :

- les aspects électroniques et thermodynamiques sont particulièrement bien mis en évidence par le modèle décrivant les liaisons : symétrie et énergie des liaisons... ; la classification structurale permet de préciser la stabilisation supplémentaire par effet entropique (effet chélate par exemple,...) ;
- la coordinence du métal et la stéréochimie du complexe sont parfaitement décrits par la classification structurale et moins par les autres classifications ; cependant les longueurs de liaison sont très dépendantes de la nature de la liaison et du nombre d'électrons engagés dans la liaison ;
- la réactivité du complexe est mieux prise en compte par la classification qui repose sur la structure électronique, notamment sur le nombre d'électrons de valence, car cela gouverne à la fois la force des liaisons et la présence de sites de coordination vacants, donc les énergies d'activation ; les aspects stéréochimiques sont également importants pour connaître la vitesse de réaction (les complexes les moins encombrés sont ceux qui sont le plus susceptibles de réagir rapidement avec un réactif extérieur à la sphère de coordination) ou la stéréochimie des produits formés à partir de réactifs donnés (encombrement de certains sites).

TABLEAU 1 : CARACTERISATION DES LIGANDS

Ligand	Type	Atome	Nombre	Structure	Type de liaison
		Donneur	d'électrons		/ Ligand
Cl ⁻	X	Cl	1	Monodente	σ
Cl ⁻	L	Cl	2	Monodente	σ donneur
H ₂ O	L	O	2	Monodente	σ donneur
NH ₃	L	N	2	Monodente	σ donneur
P ϕ ₃	L	P	2	Monodente	σ don.+ π accept.
CO	L	C	2	Monodente	σ don.+ π accept.
H ₂	L	H	2	Bidente	σ don.+ π accept.
C ₂ H ₄	L	C	2	Bidente	σ don.+ π accept.
C ₅ H ₆ (Cp)	L ₂	C	4	Tetradente	σ don.+ π accept.
C ₅ H ₅ ⁻ (Cp ⁻)L ₂ X		C	5	Pentadente	σ don.+ π accept.
C ₅ H ₅ ⁻ (Cp ⁻)L ₃		C	6	Pentadente	σ don.+ π accept.

1.2.5. Orbitales moléculaires frontières des ligands⁹.

Les orbitales moléculaires frontières sont les suivantes (fig. 9) :

- ammoniac : doublet non liant de la molécule d'ammoniac, O.M. doublement occupée ;
- phosphine : doublet non liant, comme précédemment, et orbitale vacante de symétrie d , sur le phosphore ;
- monoxyde de carbone : deux O.M. π occupées (π donneur), une O.M. σ occupée (doublet du carbone σ donneur) et deux O.M. π^* vacantes (π accepteur) ;
- dihydrogène : une O.M. σ occupée (σ donneur) et une O.M. σ^* vacante (π accepteur). Les deux O.M. sont formées par combinaison linéaire des orbitales $1s$ de l'hydrogène ;
- éthylène : une O.M. π occupée (σ donneur) et une O.M. π^* vacante (π accepteur). Les deux O.M. sont formées par combinaison linéaire des orbitales p_z du carbone.

1.3. Modèles de l'interaction^{1-3,9-12}.

1.3.1. Champ cristallin^{10,12}.

a) Dans le modèle du champ cristallin, on considère que l'interaction métal-ligand est uniquement de nature électrostatique. Ainsi, pour un complexe octaédrique, où 6 charges négatives (ou 6 dipôles) entourent l'ion central, on peut analyser l'interaction comme l'indique le schéma de la fig. 10 :

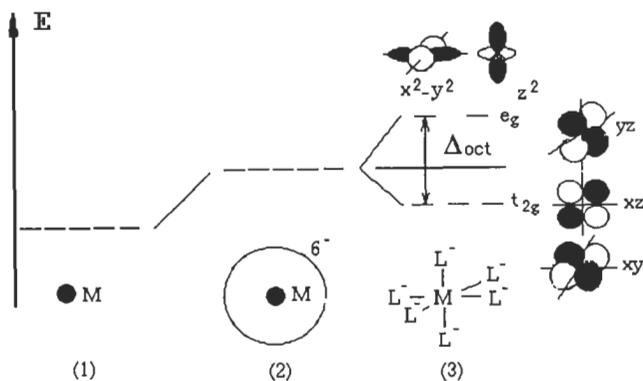


Fig. 10. — Modèle du champ cristallin (complexe octaédrique).

- (1) Orbitales d dans l'ion libre ;
- (2) Déstabilisation uniforme des orbitales d dans un potentiel de symétrie sphérique créé par une distribution uniforme et sphérique des charges ;

(3) Levée de dégénérescence des orbitales d dans un champ octaédrique :

- Déstabilisation des orbitales d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$ vers lesquelles pointent les ligands ;
- Stabilisation des orbitales d_{xz} , d_{yz} et d_{xy} .

Les étiquettes de symétrie des orbitales sont e_g pour d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$ et t_{2g} pour d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} ¹³. L'écart en énergie entre les orbitales t_{2g} et e_g est $\Delta_{\text{octaédrique}} \equiv \Delta_0$.

L'énergie du système est *a priori* la même en (2) et en (3), donc :

$$5 E(d) = 2 E(e_g) + 3 E(t_{2g}) = 0$$

$$\Delta_0 = E(e_g) - E(t_{2g})$$

d'où : $E(e_g) = -3/2 E(t_{2g})$

$$\Delta_0 = -E(t_{2g}) - 3/2 E(t_{2g}) = -5/2 E(t_{2g})$$

$$E(t_{2g}) = -2/5 \Delta_0$$

$$E(e_g) = +3/5 \Delta_0.$$

b) Dans un complexe à champ fort (faible), Δ_0 est grand (faible). Dans le cas où il existe plusieurs états de spin, *i. e.* pour les configurations électroniques d^4 à d^7 , dans un complexe octaédrique et à géométrie constante,

à champ fort \iff spin faible

à champ faible \iff spin fort.

En effet, et pour simplifier, lorsque Δ_0 est $\gg P$ (P est l'énergie d'appariement des électrons, qui rend compte de la répulsion interélectronique lorsque deux électrons sont dans la même orbitale), les électrons e_g peuvent venir occuper les orbitales t_{2g} , avec appariement des électrons, d'où un complexe à spin faible.

c) La théorie du champ cristallin a le mérite de la simplicité. Elle explique simplement de nombreux faits expérimentaux : propriétés magnétiques des complexes (état de spin) ; propriétés optiques (transitions $d-d$). Cependant, elle néglige les effets provoqués par la covalence des liaisons (σ , π , rétrocoordination) et les interactions interélectroniques (effets de multiplets). De fait, le calcul de l'énergie d'une configuration électronique haut-spin ou bas-spin est beaucoup plus complexe que le développement précédent ne le laisse entendre. Il fait intervenir des inté-

grales biélectroniques, de Coulomb et d'échange dans le calcul de l'énergie des multiplets. Un développement sur ce point est hors du cadre du sujet.

1.3.2. Théorie des orbitales moléculaires (T.O.M.)^{11,12}.

1.3.2.1. Fonctions d'onde moléculaires.

Les orbitales frontières d'un complexe d'un ion de la première ligne des métaux de transition sont données dans le tableau 2.

Les O.M. sont les combinaisons linéaires, avec les constantes de normalisation et les coefficients de mélange appropriés, des O.A. de même symétrie, liantes et antiliantes (*). Seules les O.A. d , de symétrie t_{2g} , n'ont pas leur équivalent dans les combinaisons des O.A. du ligand : elles sont non liantes. Le schéma de la fig. 11 décrit les O.M., leurs étiquettes de symétrie et leur énergie.

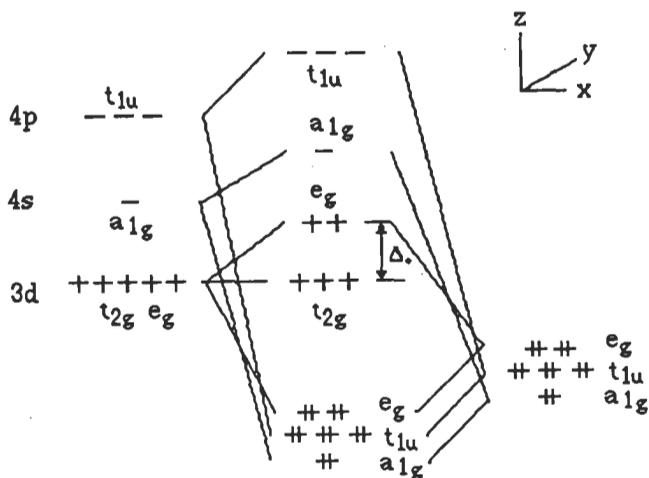
1.3.2.2. Dans le cas d'une configuration $3d^5$ de l'ion libre, et d'orbitales σ doublement occupées, l'occupation des O.M. est indiquée sur la fig. 11. Pour les O.M. a_{1g} , t_{1u} , et e_g l'occupation est $(a_{1g})^2(t_{1u})^6(e_g)^2$. Pour les O.M. t_{2g} et e_g , l'occupation a déjà été indiquée précédemment.

TABLEAU 2 : ORBITALES MOLECULAIRES
D'UN COMPLEXE OCTAEDRIQUE

Ion métallique	Ligand	O.M. du complexe
d_{z^2} e_g	$\Phi_1 = N_1 \{ \sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \lambda(\sigma_z + \sigma_{-z}) \}$	$\Psi_1 = C_1 (d_{z^2} \pm \lambda_{\pm} \Phi_1)$
$d_{x^2-y^2}$ $3d$	$\Phi_2 = N_2 \{ \sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y} \}$	$\Psi_2 = C_2 (d_{x^2-y^2} \pm \lambda_{\pm} \Phi_2)$
d_{xz} t_{2g} d_{yz} d_{xy}	Aucune	t_{2g} (métal)
$4s$ a_{1g} $4s$	$\Phi_3 = N_3 \{ \sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z} \}$	$\Psi_3 = C_3 (4s \pm \lambda_{\pm} \Phi_3)$
$4p_x$	$\Phi_4 = N_4 \{ \sigma_x - \sigma_{-x} \}$	$\Psi_4 = C_4 (4p_x \pm \lambda_{\pm} \Phi_4)$
$4p$ t_{1u} $4p_y$	$\Phi_5 = N_5 \{ \sigma_y - \sigma_{-y} \}$	$\Psi_5 = C_5 (4p_y \pm \lambda_{\pm} \Phi_5)$
$4p_z$	$\Phi_6 = N_6 \{ \sigma_z - \sigma_{-z} \}$	$\Psi_6 = C_6 (4p_z \pm \lambda_{\pm} \Phi_6)$

1.3.2.3. Comparaison entre les modèles du champ cristallin et des O.M.

On remarque que la T.O.M. aboutit à un résultat équivalent au modèle du champ cristallin en ce qui concerne les O.M. d . Elle



Configuration électronique	d ³		d ⁴		d ⁵	
E	---	+-	---	++	---	---
	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Champ	∨	Faible	Fort	Faible	Fort	Faible
Spin	Fort	Fort	Faible	Fort	Fort	Faible

Configuration électronique	d ⁶		d ⁷		d ⁸
E	++	---	++	+-	++
	+++	+++	+++	+++	+++
Champ	Faible	Fort	Faible	Fort	∨
Spin	Fort	Faible	Fort	Faible	Fort
	S=2	S=0	S=3/2	S=1/2	S=1

Etats de spin dans les complexes octaédriques

Fig. 11. — O.M. et états de spin dans un complexe octaédrique.

permet d'interpréter de la même manière les propriétés magnétiques et optiques.

En outre, elle permet de rendre compte de la diversité des interactions (σ, π) et de leur influence sur les niveaux d'énergie

orbitales, qu'elle permet de calculer. Elle permet de prévoir, par exemple, les transitions à transfert de charge entre le métal (M) et les ligands (L) : $L \rightarrow M$ ou M^* ou $M \rightarrow L^*$.

Cependant, comme le modèle du champ cristallin, elle est impuissante à rendre compte des effets multiélectroniques, qui nécessitent la description du complexe en termes d'états et non plus d'orbitales.

1.4. La liaison métal-ligand⁹⁻¹².

1.4.1. Interaction σ .

1.4.1.1. Fonction d'onde et diagramme d'interaction.

L'expression de χ_{\pm} est :

$$\chi_{\pm} = N_{\pm} (d_z^2 \pm \lambda_{\pm} p_z).$$

Le diagramme est tracé sur la fig. 12. Il y a formation d'une O.M. liante, χ_+ (d'énergie e_+) et d'une O.M. antiliante, χ_- (d'énergie e_-). En outre,

$$S = \langle d_z^2 | p_z \rangle$$

$$\beta = \langle d_z^2 | h | p_z \rangle$$

où h est l'hamiltonien monoélectronique du système.

1.4.1.2. Nature et symétrie de l'interaction.

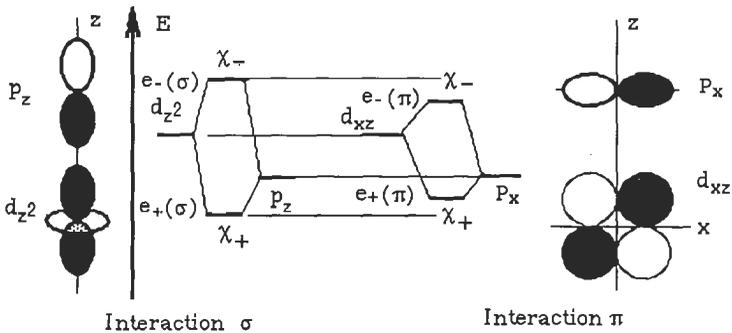


Fig. 12. — Interaction métal-ligand σ et π .

L'interaction réalisée est celle de la formation d'une liaison covalente de symétrie σ , de révolution autour de l'axe z , par recouvrement des O.A. d_z^2 (M) et p_z (L).

1.4.1.3. Définition de l'ordre de liaison et du caractère donneur/accepteur :

a) Ordre de liaison : c'est une grandeur qui définit la multiplicité d'une liaison. Il est égal à la moitié de la différence du nombre d'électrons n occupant les O.M. liantes et du nombre d'électrons n^* , occupant les O.M. antiliantes : $\omega = (n - n^*)/2$.

b) Caractère donneur ou accepteur :

Un élément possède un caractère donneur/accepteur s'il peut donner/accepter une paire d'électrons ; c'est alors une base/acide, au sens de Lewis. L'interaction peut être σ ou π , comme indiqué précédemment.

c) Le schéma est donné fig. 13.

Tous les cas évoqués ne sont pas réels :

- les cas 1, 2, 3, 4, 7 et 9 sont irréalistes ou peu fréquents ;
- le cas 5 est typique d'une situation de ligand σ donneur (base de Lewis) et de métal σ accepteur (acide de Lewis) ;
- le cas 6 correspond à une liaison covalente classique ;
- le cas 8 est très fréquent également : ligand σ donneur et métal σ accepteur avec un électron célibataire.

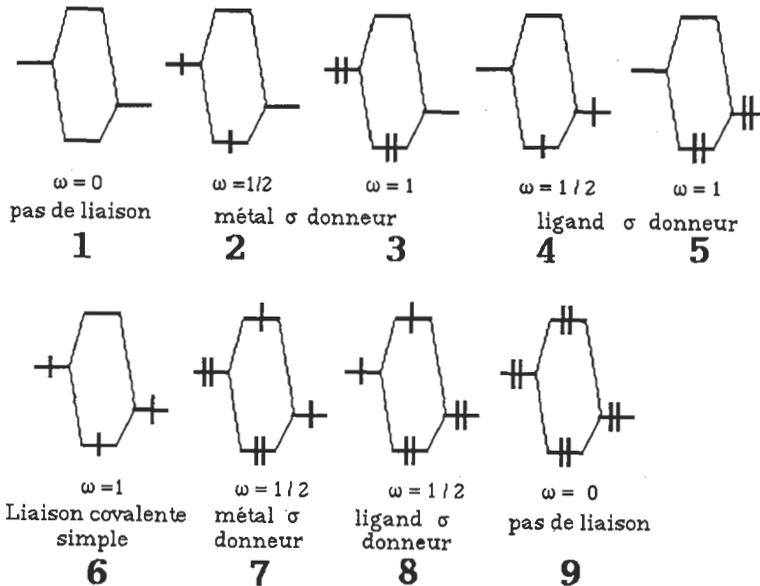


Fig. 13. — Modèles de liaison σ et ordre de liaison.

1.4.2. Interaction π .

1.4.2.1. Comme précédemment, la fonction d'onde et les intégrales S et β s'écrivent :

$$\chi_{\pm} = N_{\pm} (d_{xz} \pm \lambda_{\pm} p_x)$$

$$S = \langle d_{xz} | p_x \rangle$$

$$\beta = \langle d_{xz} | h | p_x \rangle.$$

Il existe toujours une liaison covalente, mais elle est maintenant de symétrie π . Pour une distance d_{ML} donnée, l'intégrale de recouvrement S et l'intégrale de résonance β sont plus faibles que dans le cas d'une liaison σ : l'interaction est moins forte, χ_+ est moins liant, χ_- est moins antiliant, comme indiqué sur le diagramme comparatif au centre de la fig. 12.

Il est possible de construire formellement les mêmes diagrammes d'interaction que dans le cas d'interaction σ , mais avec l'interaction π , les cas les plus fréquents sont le cas 3, où le métal est π donneur et le ligand π accepteur, et le cas 6, celui de la liaison covalente π (fig. 13).

1.4.2.2. Rétrocoordination.

Lorsque les deux interactions coexistent dans une liaison M—L, on a simultanément les deux phénomènes précédents : une orbitale du ligand forme une liaison σ , avec une O.A. d ; une deuxième orbitale du ligand forme une liaison π , avec une O.A. d de symétrie adaptée. Le cas le plus fréquent est celui d'une interaction σ donneur et π accepteur de la part du ligand (CO, CN⁻, P Φ_3 , etc.). C'est ce que l'on appelle rétrocoordination : une O.A. σ pleine du ligand interagit avec une O.A. σ vide ($d_x^2 - y^2$) : le ligand est σ donneur, le métal est σ accepteur ; une O.A. d pleine de symétrie xz du métal interagit avec une O.A. ou O.M. vide du ligand : le métal est π donneur, le ligand est π accepteur. Le phénomène est synergique en ce sens que plus le ligand L est donneur d'électrons σ , plus il sera accepteur d'électrons π .

1.4.3. Hydrogène⁹.

a) Le diagramme d'interaction est donné sur la fig. 14, où est précisée l'évolution des étiquettes de symétrie lorsque la symétrie passe de O_h à C_{2v} .

b) Transfert électronique :

Dans le cas où ML_5 est un complexe d^6 , bas spin, l'orbitale de symétrie b_1 , σ^* antiliante du dihydrogène, participe fortement aux deux O.M. de symétrie b_1 qui contiennent les électrons : le peuplement de l'O.M. σ^* , de symétrie b_1 , affaiblit la liaison du dihydrogène ; le système évolue vers la coupure de la liaison H...H et vers la formation d'un hydrure $M(H^-)_2L_5$.

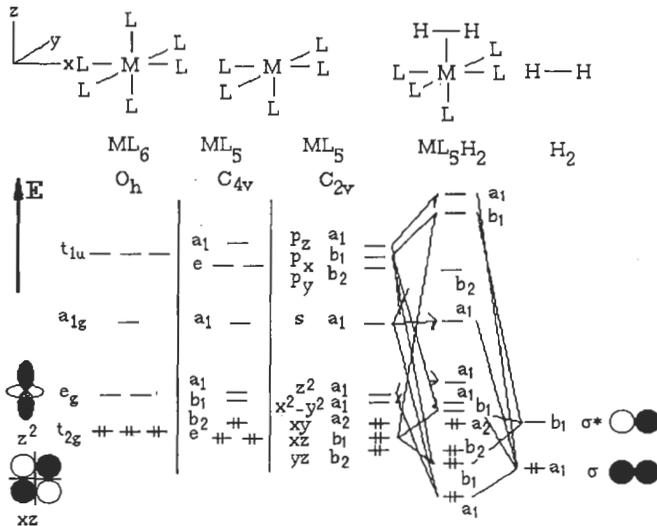
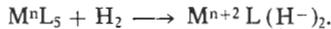


Fig. 14. — Interaction dans un complexe ML_5H_2 .

L'orbitale de symétrie $b_1(xz)$, essentiellement centrée sur le métal, devient antiliante et vacante. On peut considérer que dans l'interaction, il y a transfert électronique du métal vers le ligand et augmentation de la charge formelle n portée par l'ion métallique (oxydation) :

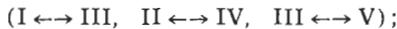


Le nombre d'oxydation formel passe de n à $n + 2$. Il s'agit de ce que l'on appelle une addition oxydante.

La réaction inverse est une élimination réductrice :



Pour que ces réactions puissent intervenir, il faut que (i) le métal possède des O.A. d de basse énergie et deux degrés d'oxydation relativement stables séparés de deux unités :



(ii) le ligand possède des O.A. ou des O.M. capables d'interagir de manière liante avec le métal. On sait qu'il existe aussi des complexes de l'hydrogène moléculaire $ML_n(H_2)$.

1.4.4. Ethylène⁹.

a) Diagramme d'interaction :

Le groupe ponctuel du complexe est C_{2v} . Il faut cependant lever l'ambiguïté qui se présente habituellement dans le choix des axes de référence pour une molécule appartenant au groupe C_{2v} . En effet, l'appellation des représentations irréductibles b_1

et b_2 dépend du choix des axes x et y . Dans ce qui suit, l'axe principal est l'axe Oz (axe Ox de l'énoncé); l'axe Ox est un axe perpendiculaire au plan du fragment plan $PtCl_3^{13}$; le plan σ_v est le plan $PtCl_3$ et le plan σ_v est le plan perpendiculaire passant par la liaison $C-C$. Le diagramme d'interaction est qualitativement donné sur la fig. 15.

b) Le platine (II) a la configuration $5d^8$. Les orbitales d qui interagissent avec les O.M. π de l'éthylène sont les orbitales de symétrie a_1 (d_{x^2} et $d_{y^2-z^2}$) et celles qui interagissent avec π^* sont les orbitales de symétrie b_1 (d_{xz}).

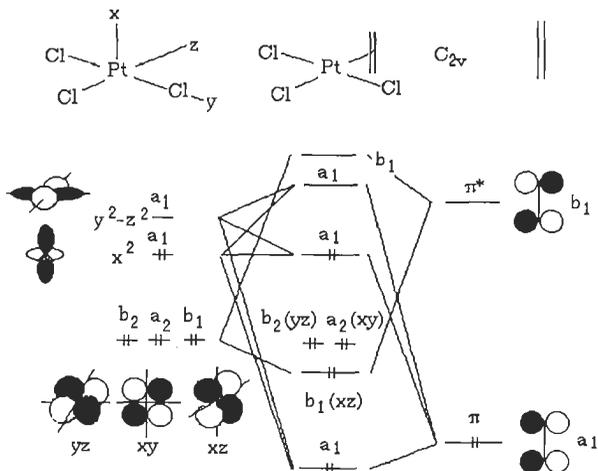


Fig. 15. — Interaction dans l'anion $\{PtCl_3(C_2H_4)\}^-$.

c) Structure de l'anion $\{PtCl_3(C_2H_4)\}^-$.

L'interaction prépondérante est celle qui existe entre $\pi(a_1)$ et $d_{y^2-z^2}(a_1)$; elle est liante, stabilisante; l'autre interaction, entre $\pi^*(b_1)$ et $d_{xz}(b_1)$ est également stabilisante. La première interaction aboutit au transfert d'électrons de $\pi(a_1)$ vers le métal, elle affaiblit la liaison π de l'éthylène. La deuxième interaction peuple l'O.M. π^* , ce qui contribue également à affaiblir la double liaison de l'éthylène. L'ordre de liaison diminue à partir de la valeur initiale $\omega = 2$ (1 liaison $\sigma C-C$ et 1 liaison π); la distance $C-C$ augmente; la fréquence d'élongation infrarouge diminue.

La deuxième conséquence de l'évolution de la liaison $C-C$ vers une liaison simple, est l'absence de planéité de l'ensemble C_2H_4 : les 4 atomes d'hydrogène basculent hors du plan, à l'opposé de la liaison $Pt-C$ qui se forme. On peut également décrire le phénomène en disant que le carbone hybridé sp^2 plan évolue en carbone hybridé sp^3 tétraédrique.

L'orthogonalité de la liaison C—C au plan $PtCl_3$ permet une interaction maximale entre π^* (b_1) et d_{xz} (b_1). On peut avoir une interaction analogue entre π^* et d_{yz} quand la double liaison est dans le plan de la molécule. Les deux géométries ont été observées pour les complexes $L_2M(C_2H_4)$. Pour comprendre et pour déterminer la géométrie adoptée par un complexe, il convient de tenir compte, quand toutes choses sont égales par ailleurs, des interactions σ et des contraintes stériques. Ces dernières expliquent la préférence donnée, dans le sel de Zeise, à l'interaction $\pi^* - xz$ plutôt qu'à l'interaction $\pi^* - xy$. Les barrières de rotation entre les deux formes, plane et perpendiculaire, peuvent être déterminées par R.M.N.¹⁴.

La différence entre les longueurs de liaison $Pt-Cl$ en position *trans* de l'éthylène et *trans* d'un autre chlore est dû à l'effet *trans*, différent dans les deux cas : l'interaction avec le chlore en position *trans* apparaît plus stabilisante qu'avec l'éthylène.

d) Neutrons.

La diffraction des neutrons a été utilisée pour déterminer la structure car la localisation des atomes H est impossible par diffraction des rayons X : le nuage électronique de H diffuse trop peu. Au contraire, la diffusion des neutrons par les protons est importante.

1.4.5. Monoxyde de carbone⁹.

1.4.5.1. Diagramme d'interaction.

Le diagramme est tracé sur la fig. 16.

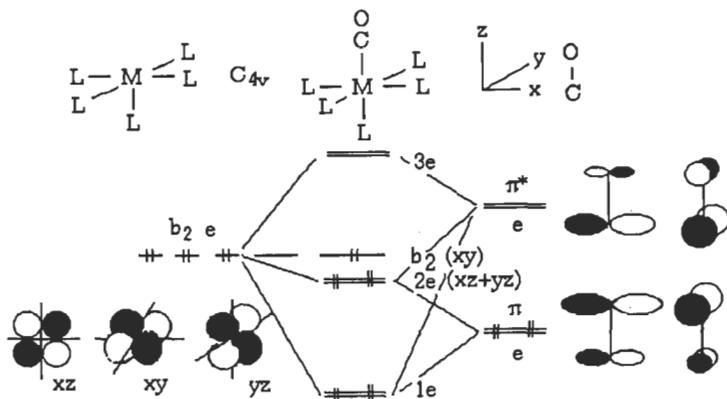


Fig. 16. — Interaction π dans un complexe ML_5CO .

1.4.5.2. Transfert électronique.

a) Le diagramme montre que (i) les orbitales d_{xz} et d_{yz} interagissent avec les orbitales π et π^* de CO, tandis que d_{xy} reste non liant (b_2); (ii) les orbitales $1e$ sont essentiellement constituées de π_{CO} , d_{xz} et de d_{yz} , en mode liant; (iii) les orbitales $3e$ sont essentiellement constituées de π^*_{CO} , d_{xz} et de d_{yz} , en mode antiliant; (iv) les orbitales $2e$ sont constituées des orbitales d_{xz} et d_{yz} liées aux orbitales π^*_{CO} de manière liante et aux orbitales π_{CO} de manière antiliante; cela se traduit par un nœud de la fonction d'onde sur le carbone.

b) L'interaction est globalement liante (stabilisante): (i) l'interaction entre d_{xz} et d_{yz} et les orbitales π^*_{CO} est plus importante que l'interaction avec les orbitales π_{CO} , car le coefficient de mélange sur le carbone C est plus important pour les O.M. π^*_{CO} que pour les O.M. π_{CO} ; (ii) le diagramme, qui n'utilise que les interactions de symétrie π montre le transfert d'électrons des O.A. t_{2g} (d_{xz} , d_{yz}) vers les orbitales π^*_{CO} .

En résumé, l'interaction M—CO peut s'analyser ainsi:

- interaction σ entre les orbitales d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$ et le doublet libre de $C \equiv O$, avec transfert électronique du doublet σ_{CO} vers les O.A. vacantes d_z^2 et $d_{x^2-y^2}$ (transfert ligand \rightarrow métal);
- interaction π entre les O.A. pleines d_{xz} et d_{yz} et les O.M. π_{CO} et π^*_{CO} avec transfert électronique de d_{xz} et d_{yz} vers les O.M. π^*_{CO} (transfert métal \rightarrow ligand).

c) Cas du complexe $M(CO)_6$.

Le raisonnement précédent sur deux des orbitales t_{2g} peut s'extrapoler aux 3 orbitales t_{2g} , car d_{xy} interagit avec les molécules de $C \equiv O$ situées dans le plan x, y . Les deux types d'interaction σ et π persistent mais l'effet des interactions π est ici de stabiliser l'ensemble des O.A. t_{2g} comme l'indique la fig. 17,

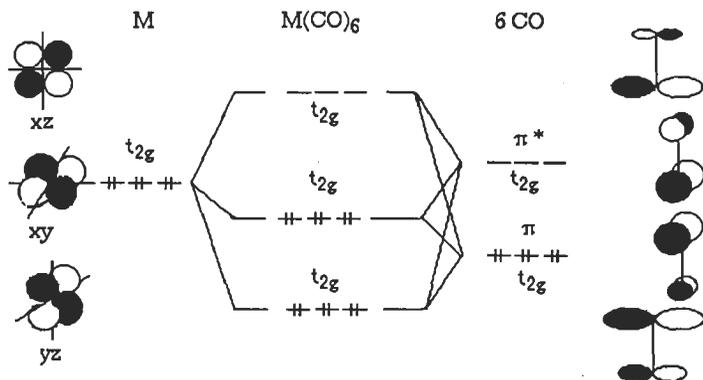


Fig. 17. — Stabilisation des O.M. t_{2g} dans un complexe $M(CO)_6$.

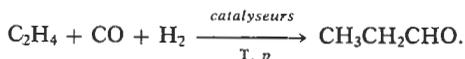
par rapport au complexe octaédrique formé avec les seules interactions σ , représentées sur la fig. 11.

2. L'INTERACTION MÉTAL-LIGAND, OUTIL DE SYNTHÈSE

2.1. Hydroformylation : définition ; généralités^{14,15}.

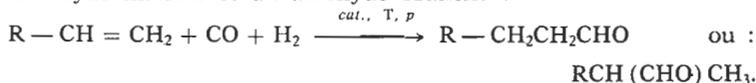
2.1.1. Equation-bilan.

L'équation-bilan est :



2.1.2. Produits.

Les produits obtenus pour un alcène $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ sont un aldéhyde linéaire et un aldéhyde branché :

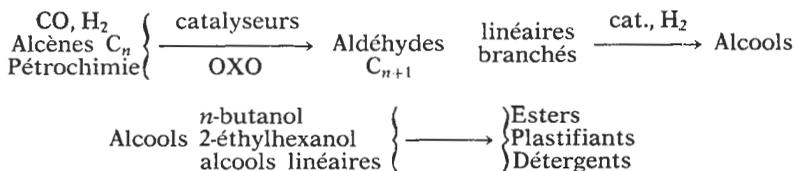


La réaction ne se produit qu'avec des alcènes terminaux ; elle ne se produit pas avec des alcènes internes.

2.1.3. Chaîne industrielle^{14,15}.

La chaîne industrielle où intervient l'hydroformylation est la suivante :

Gaz de synthèse



C'est la première réaction de catalyse homogène industrielle utilisant le monoxyde de carbone et des matières premières issues du pétrole. Les composés industriels les plus recherchés sont les alcools linéaires, qui donnent des dérivés qui sont mieux biodégradables (détergents), et particulièrement le n -butanol qui est produit par millions de tonnes (≈ 5) dans le monde.

2.1.4. Procédés industriels¹⁴⁻¹⁵.

Les trois principaux procédés utilisés industriellement sont décrits dans le tableau 3^{15e}.

TABLEAU 3 : TROIS DES PROCEDES INDUSTRIELS OXO

NOM	RuhrChemie	Shell	Union Carbide
Catalyseur	$\text{HCo}(\text{CO})_4$	$\text{HCo}(\text{CO})_4 + \text{PR}_3$	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$
T /°C	140-180	160-200	90-110
P /Mpa	20-30	5-10	1-2
Hydrocarbure	Faible	Importante	Faible
Rapport n/i	3-4/1	8-9/1	12-15/1
Catalyseur			
Quantité	Important	Important	Faible
Coût	Peu cher	Moyen	Très cher

Le tableau indique notamment la proportion d'hydrocarbures formés et le rapport n/i, qui est le rapport entre le nombre de moles d'aldéhyde linéaire, normal, n, et le nombre de moles d'aldéhydes branchés, i.

2.1.5. Mise en œuvre industrielle.

a) Diagramme :

Le schéma de la fig. 18 montre les phases majeures, indispensables au bon déroulement du procédé, eu égard aux caractéristiques de la réaction ^{15c}.

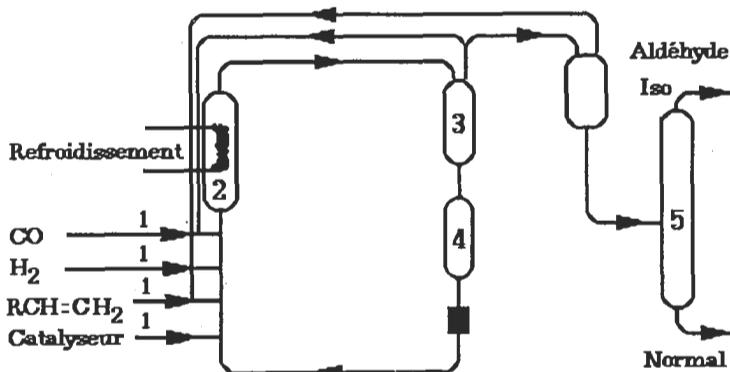


Fig. 18. — Mise en œuvre industrielle de l'hydroformylation.

b) Discussion.

La mise en œuvre répond aux besoins suivants :

- 1) Purification et compression des gaz.
- 2) Réacteur, refroidi car la réaction est exothermique.

- 3) Séparation des produits et du catalyseur.
- 4) Récupération et éventuelle régénération du catalyseur, qui est cher.
- 5) Distillation ou séparation des produits (ici, simplement aldéhydes linéaires et branchés).

Comme dans toute production industrielle, il est prévu le recyclage des réactifs qui n'ont pas été transformés.

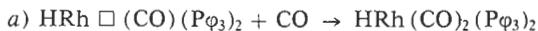
2.2. Complexes du Rhodium : cycle catalytique.

2.2.1. Cycle^{1,14-15}.

La fig. 2 de l'énoncé a été complétée pour mettre en évidence les intermédiaires réactionnels, les réactifs consommés et les produits formés (fig. 19).

2.2.2. Les réactions.

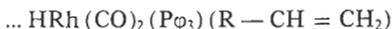
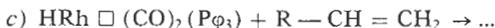
Les réactions chimiques et leurs noms sont indiqués ci-après (□ indique un site de coordination vacant) :



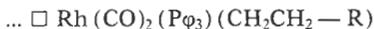
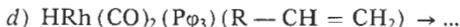
addition de CO sur le site de coordination vacant ;



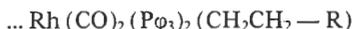
départ de P ϕ_3 et création d'un site de coordination ;



addition de la molécule d'alcène sur le site de coordination vacant ;



cis-migration et insertion de l'alcène sur la liaison Rh—H ; formation d'un radical alkyle saturé Rh—(CH₂CH₂—R) ; la régiochimie de cette réaction détermine la sélectivité de la réaction en produits linéaires ou branchés : une addition Markovnikov (l'hydrure se fixe sur le carbone terminal) conduit à un produit branché ; l'addition antiMarkovnikov conduit au produit linéaire ; un excès de phosphine, en particulier de phosphine encombrée favorise ce dernier cas, probablement par un effet conjugué, stérique et électronique ; un site de coordination devient vacant ;



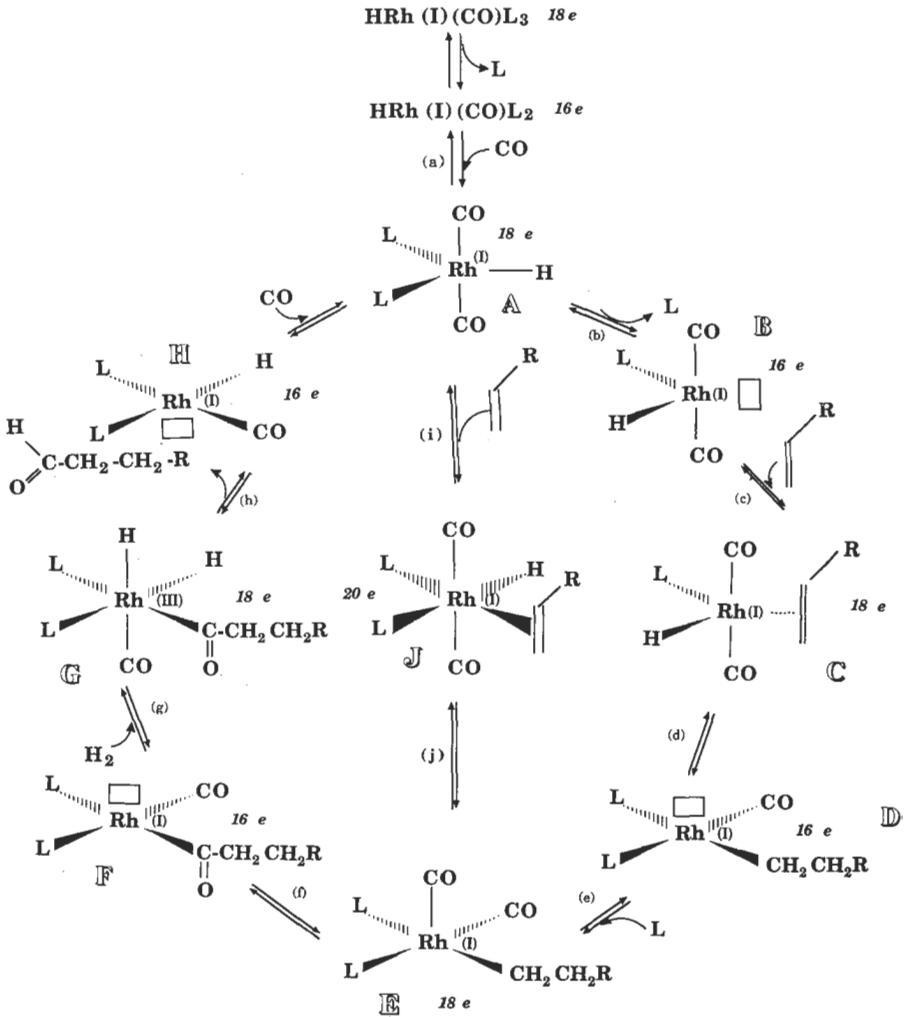
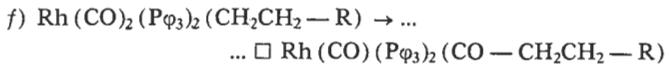
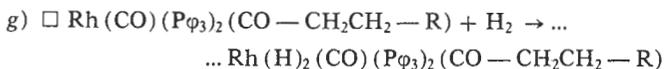


Fig. 19. — Cycle catalytique d'hydroformylation (complexes du Rhodium).

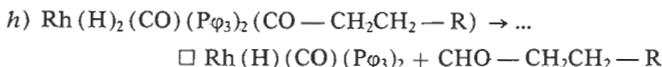
addition d'une molécule de phosphine sur le site de coordination vacant ;



migration/insertion du groupement alkyle sur la liaison Rh—(CO) et formation d'un groupement acyle Rh—(CO)—R' lié au Rhodium ; un site vacant apparaît ;

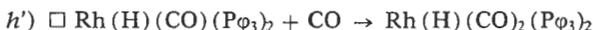


l'addition du dihydrogène est appelée oxydante car elle aboutit formellement à une augmentation du degré d'oxydation du rhodium de I à III ; cette étape nécessite un site de coordination vacant ; un excès de phosphine ou de CO réduit donc la vitesse de la réaction ;

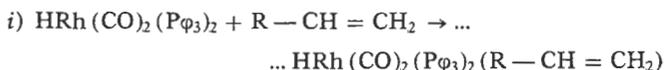


élimination irréversible de l'aldéhyde formé (linéaire ou branché) par migration d'un hydrogène sur le groupement acyle Rh—(CO)—R' ; l'élimination est dite réductrice car le rhodium passe formellement au degré d'oxydation I ; il apparaît un site de coordination disponible.

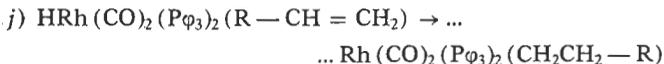
N.B. : d'autres mécanismes ont été proposés pour les étapes (g) et (h).



on retrouve le complexe initial A par addition de CO sur le site vacant ;



il y a addition de l'alcène pour former un complexe octaédrique très riche en électrons et très réactif (*cf.* ci-après) ; cette voie, proposée par Wilkinson paraît peu probable ;



comme pour l'étape *d*), il y a *cis*-migration de l'alcène sur la liaison Rh—H, avec les mêmes problèmes de régiosélectivité.

2.2.3. Nombre d'électrons de valence.

Le nombre d'électrons de valence peut être déterminé à l'aide de plusieurs conventions :

a) La première technique consiste à ajouter le nombre d'électrons de l'ion métallique, en fonction de son degré d'oxyda-

tion formel, déterminé au préalable, et le nombre d'électrons fournis par les ligands, en ajoutant pour un anion ou en retranchant pour un cation, les électrons dus à la charge totale du complexe.

b) La deuxième technique, proposée par M. Green, à la suite de la classification des ligands exposée précédemment⁸, consiste à :

- (i) compter les électrons de valence du **métal**, pris au degré d'oxydation zéro, n ;
- (ii) classer les ligands en ligands **L**, donnant 2 électrons à la liaison et en ligands **X**, apportant 1 seul électron à la liaison. Tous les ligands polydentes **Y** sont considérés comme étant équivalents à la somme de plusieurs ligands **X** et **L** (voir § 1.2.3.). La charge totale du complexe est incluse dans le décompte des ligands : $X^- \equiv L$ (2 électrons) et $L^+ \equiv X$ (1 électron). On arrive ainsi à l ligands **L** et x ligands **X**, dans un complexe ML_lX_x , neutre.
- (iii) faire la somme des électrons de valence : $N = n + 2l + x$
déterminer le degré d'oxydation (formel) : x
déterminer le nombre d'électrons de valence inutilisés : $n - x$.

On dit alors que le complexe possède N électrons de valence, le métal d^{n-x} est au degré d'oxydation x . Les nombres d'électrons de valence obtenus en utilisant l'une ou l'autre des méthodes sont reportés sur la fig. 19.

REMARQUES : (1) dans le cycle « dissociatif », tous les complexes ont 16 ou 18 électrons de valence : ce sont donc des espèces relativement « stables » ; le cycle permet de passer alternativement de 16 à 18 électrons par arrivée ou départ des différents ligands de la sphère de coordination ; (2) dans le cycle « associatif », le complexe intermédiaire comporte 20 électrons ; il s'agit d'une espèce très réductrice et très réactive.

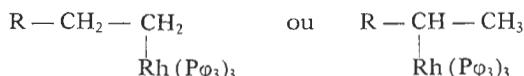
2.2.4. Degré d'oxydation.

La détermination des degrés d'oxydation est immédiate si l'on utilise la méthode de Green. Les résultats sont reportés sur la fig. 19 ; on note que l'essentiel des complexes est sous forme de rhodium (I) ; une seule espèce (G) est formellement à l'état de rhodium (III).

2.2.5. Isomérisie.

a) Avec des alcènes du type $R-CH=CH_2$, on obtient les aldéhydes isomères linéaires et branchés $R-CH_2CH_2CHO$ ou

$RCH(CHO)CH_3$. Cette isomérisie apparaît à l'étape (d), lors de la fixation de l'hydrogène sur l'un des deux atomes de carbone :



b) Les autres produits réduits formés peuvent être soit des alcools, ce qui n'est pas gênant dans la mesure où ce sont eux que l'on cherche à synthétiser en dernier ressort, soit des hydrocarbures, que l'on recycle par craquage et nouvelle réaction. Le tableau 3 (§ 2.1.4.) donne qualitativement la proportion d'hydrocarbures formés dans les trois procédés industriels cités.

2.2.6. Catalyseur et cycle catalytique^{1,14-15}.

L'espèce A, qui est régénérée à la fin du cycle catalytique, est souvent appelée catalyseur. En fait, le cycle étudié montre clairement que la catalyse ne dépend pas d'un seul produit mais d'une succession d'espèces labiles, n'ayant pas une très grande stabilité (*i. e.* ne correspondant pas à un minimum important d'enthalpie libre : les enthalpies libres de chacune des étapes du cycle sont faibles. Cela évite une grande enthalpie libre d'activation lors de l'étape suivante. Les transformations successives des diverses espèces produisent le cycle. Il est donc préférable de parler de **cycle catalytique** impliquant plusieurs espèces organométalliques plutôt que d'un seul catalyseur. D'ailleurs les produits initiaux ajoutés, $Co_2(CO)_8$ ou $HCo(CO)_4$, dans les procédés au cobalt, ou encore $HRh(CO)(P\phi_3)_3$, dans le procédé au rhodium, parfois appelés catalyseurs, n'interviennent pas directement en tant que tels dans le processus catalytique. Si on ne les introduit pas dans le système, il n'y a certes pas catalyse ; mais ce sont d'autres espèces qui entrent dans le processus de réduction de l'énergie d'activation correspondant au chemin réactionnel schématisé par le cycle.

2.3. Cinétique.

Le schéma réactionnel est rappelé sur la fig. 20.

2.3.1. Cinétique.

2.3.1.1. Expression de la vitesse :

On pose : $D = L'_n M(CO)R$; $F = L'_n ML(COR)$; $J =$ intermédiaire réactionnel.

Une façon simple d'exprimer v est :

$$v = d[F]/dt$$

$$v = k_2 [L] [D] - k_{-2} [F] + k'_1 [L] [J] + k'_{-1} [F].$$

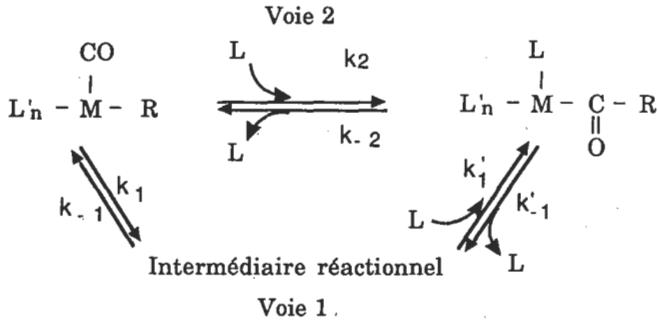


Fig. 20. — Schéma réactionnel.

L'hypothèse de l'état stationnaire, appliquée à l'intermédiaire réactionnel J, conduit à :

$$d[J]/dt = 0 = k_1[D] - k_{-1}[J] + k'_{-1}[F] - k'_1[L][J]$$

soit :

$$[J] = (k_1[D] + k'_{-1}[F]) / (k_{-1} + k'_1[L])$$

d'où :

$$\begin{aligned}
 v &= k_2[L][D] - k_{-2}[F] + \dots \\
 &\dots \{k_1 k'_1 [L][D] - k_{-1} k'_{-1} [F]\} / (k_{-1} + k'_1[L] - k'_{-1}[F]).
 \end{aligned}$$

Si on utilise la relation $v = -d[D]/dt$, on obtient :

$$\begin{aligned}
 v &= k_1[D] - k_{-2}[F] + \dots \\
 &\dots k_2[L][D] - k_{-1} \{k_1[D] + k'_{-1}[F]\} / (k_{-1} + k'_1[L]).
 \end{aligned}$$

Dans l'hypothèse où la réaction d'insertion est totale, les constantes k_{-1} et k_{-2} sont faibles ; les produits de facteurs où elles interviennent sont négligeables devant les autres termes et l'on obtient dans les deux cas la relation suivante, valable pour tout ce qui suit :

$$\begin{aligned}
 v &= k_2[L][D] + \{k_1 k'_1 [L][D]\} / (k_{-1} + k'_1[L]) = \dots \\
 &\dots \{k_2 + k_1 k'_1 / (k_{-1} + k'_1[L])\} [L][D].
 \end{aligned}$$

2.3.1.2. Si la concentration $[L]$ est très élevée,

$$v \simeq k_2[L][D] + k_1[D] \simeq \{k_2[L] + k_1\}[D] \simeq k'_{obs}[D]$$

avec :

$$k'_{obs} = k_2 [L] + k_1.$$

Pour diverses valeurs de $[L]$, il est possible de tracer la courbe $k'_{obs} = f(L)$, de pente k_2 et d'ordonnée à l'origine k_1 .

2.3.1.3. Si la voie directe (2) est impossible, alors k_2 et $k_{-2} \equiv 0$, d'où :

$$v = k_1 k'_1 [L] [D] / (k_{-1} + k'_1 [L])$$

* si $k_{-1} \ll k'_1 [L]$, $v = k_1 [D]$.

L'ordre expérimentalement observé est un. La réaction de transformation de J en F est beaucoup plus rapide que la réaction de retour vers D. L'étape limitante est l'étape 1, de formation de l'intermédiaire réactionnel.

* si $k_{-1} \gg k'_1 [L]$, $v = k_1 k'_1 [L] [D] / k_{-1}$.

L'ordre apparent est deux. Deux réactions compétitives consomment l'intermédiaire réactionnel J, produit par la réaction 1 ; la vitesse de formation dépend du facteur $k'_1 [L] / k_{-1}$.

* si k_{-1} et $k'_1 [L]$ sont comparables, la vitesse v s'écrit sous la forme :

$$v = k_1 k'_1 [L] [D] / (k_{-1} + k'_1 [L]) = k_{obs} [D],$$

avec :

$$k_{obs} = k_1 k'_1 [L] / (k_{-1} + k'_1 [L]);$$

$dv/d[L] > 0$, donc v est une fonction croissante monotone de $[L]$: plus la concentration $[L]$ est forte, plus la réaction est rapide.

Le graphe $1/k_{obs} = f(1/[L])$ a pour équation :

$$1/k_{obs} = \{k_{-1}/k_1 k'_1\} \times 1/[L] + 1/k_1.$$

C'est une droite de pente $k_{-1}/k_1 k'_1$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_1$.

2.3.2. Carbonylation du méthylmanganèse pentacarbonylé¹⁶.

2.3.2.1. Cinétique de la réaction.

On pose : $D = \text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ et $F = \text{CH}_3\text{CO} - \text{Mn}(\text{CO})_5$.

$$v = d[F]/dt = k_1 [\text{CO}] [D] - k_{-1} [F]$$

$[\text{CO}]$ étant constant à l'équilibre, $v = 0$, soit :

$$[F]/[D] = k_1 [\text{CO}] / k_{-1} \approx 36,5.$$

L'équilibre est très déplacé vers la droite. La réaction est pratiquement totale dans le sens 1. L'état de transition proposé est polaire, notamment car le carbone est pentacoordonné. Dans ces conditions, un solvant polaire accélère la réaction en abaissant l'énergie d'activation par solvatation. De même, l'acide de Lewis peut jouer un rôle analogue par interaction entre la lacune électronique et le doublet de la molécule de départ.

2.3.2.2. a) Mécanisme.

La réaction réversible (1) s'analyse en admettant que le groupement méthyle migre sur l'un des groupements CO portés par l'atome de manganèse (fig. 21) :



Fig. 21. — Migration du méthyle.

On peut noter l'analogie avec le réarrangement de Wolff.

Dans la réaction (2), de même que dans la structure initiale, le manganèse se retrouve entouré par six ligands.

b) Electrons de valence.

Les structures initiale et finale comportent dix-huit électrons [Mn : 7 ; — CH₃ ou CH₃CO⁻ : 1 (≡ X) ; 5 CO × 2 = 10 (CO ≡ L)] ; la structure intermédiaire J ne contient que seize électrons de valence.

c) Cinétique : Les calculs sont analogues à ceux de la question 2.3.1.3. (k' est remplacé par k_2). On a donc :

$$v = k_1 k_2 [\text{CO}] [\text{D}] / (k_{-1} + k_2 [\text{CO}]) \quad \text{soit :}$$

$$k'_{obs} = k_1 k_2 [\text{CO}] / (k_{-1} + k_2 [\text{CO}]) ;$$

soit encore :

$$1/k'_{obs} = (k_{-1}/k_1 k_2 [\text{CO}]) + 1/k_1$$

* si $k_2 [\text{CO}]$ est petit devant k_{-1} , $k'_{obs} = k_1 k_2 [\text{CO}] / k_{-1}$,

$$v = k_1 k_2 [\text{CO}] [\text{D}] / k_{-1}$$

la cinétique est d'ordre 1 par rapport à CO, d'ordre 1 par rapport à D et donc d'ordre total 2.

* si $k_2 [\text{CO}]$ est grand devant k_{-1} , $k'_{obs} \approx k_1$; la cinétique est d'ordre 1 par rapport à D.

2.3.2.3. On peut considérer qu'il s'agit de transposition assistée par le solvant. On pourrait également envisager un mécanisme concerté conduisant au même résultat.

2.3.2.4. La réaction est la suivante (fig. 22) :

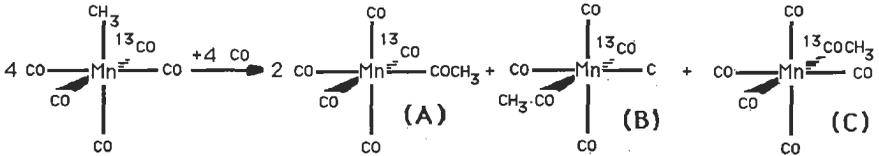


Fig. 22

L'étape *a*) montre que le monoxyde de carbone entrant, ¹³CO, pénètre dans la sphère de coordination du manganèse sans réagir directement avec le groupement méthyle. La réaction est donc un réarrangement intramoléculaire. Ce résultat ne permet pas cependant de trancher entre les deux mécanismes : migration du méthyle ou insertion d'un carbonyle.

L'étape *b*), au contraire, apporte la réponse sur ce point :

- la migration du carbonyle sur le radical méthyle entraînerait la formation de trois molécules de (A) et d'une molécule de (C) : aucune molécule de (B) ne peut se former dans ces conditions ;
- au contraire, la migration du méthyle, initialement en position axiale sur le schéma, peut se faire soit vers l'une des deux molécules de CO non marquées adjacentes de ¹³CO, en donnant deux isomères (A) ; soit vers la molécule de CO opposée au ¹³CO, donnant un isomère (B) ; soit vers la molécule marquée ¹³CO elle-même, donnant un isomère (C).

Cela conduit aux résultats observés : la réaction est une migration du méthyle.

Pour ce qui est de la réaction inverse, les résultats montrent que le radical méthyle se fixe sur le manganèse en déplaçant l'un des groupements carbonyle du plan équatorial, d'où le même rapport stoechiométrique qu'en (*b*), pour les espèces (A'), (B') et (C').

M^{me} M. C. PÂRIS,

MM. J. BOTTIN, M. GOLFIER, M. VERDAGUER.

ELEMENTS DE BIBLIOGRAPHIE

- (1) a) F. A. COTTON, G. WILKINSON. — *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New-York, 1982.
- b) J. HUHEEY. — *Inorganic Chemistry*, Harper and Row, New-York, 1984.
- c) A. EARNSHAW, M. GREENWOOD. — *Chemistry of the elements*, Wiley, New-York, 1987.
- d) K. F. PURCELL, J. C. KOTZ. — *Inorganic Chemistry*, Saunders, Philadelphie, 1977.

Quatre manuels de chimie inorganique, mettant chacun l'accent sur des aspects différents de la chimie : structure, propriétés des éléments et de leurs composés, réactivité.

- (2) *Comprehensive coordination chemistry*, édité par G. Wilkinson, 7 volumes, Pergamon Press, Oxford, 1987 : la somme exhaustive de la chimie de coordination à la date de parution.
 - (3) *Comprehensive organometallic chemistry*, édité par G. Wilkinson, 9 volumes, Pergamon Press, Oxford, 1982 : la somme analogue, par le même éditeur, en chimie organométallique.
 - (4) a) M. KARPLUS, R. N. PORTER. — *Atoms and molecules*, Benjamin, Menlo Park, 1970.
 - b) M. WEISSBLUTH. — *Atoms and molecules*, Academic Press, New-York, 1978.
- Deux manuels sur atomes et liaisons. Le deuxième est plus mathématique. Les manuels généraux de chimie physique (ATKINS, BARROW, MOORE) sont également utilisables avec profit mais ils sont naturellement moins détaillés sur ce point précis.

(5) Volume 2 de la référence 2.

- (6) a) T. E. SLOAN, dans la référence 2, Vol. 1, 109 : article nomenclature.
- b) Numéro spécial du Bull. Soc. Chim. Fr., février 1975, U.I.C.P.A., Nomenclature en chimie inorganique, Règles de 1970.

(7) J. Mac B. HARROWFIELD, dans la référence 2, Vol. 1, 179.

- (8) M. L. H. GREEN, Conférences à l'E.N.S. Chimie Paris, 1972. Notes de C. CASADEVALL et D. CUZIN.

- (9) T. ALBRIGHT, J. BURDETT, M. WHANGBO. — *Orbital interactions in chemistry*, Wiley, New-York, 1986.
Approche orbitalaire des différents aspects de la chimie, de la liaison aux différentes propriétés moléculaires ou du solide : un livre fondamental pour un chimiste d'aujourd'hui.
- (10) a) H. BETHE. — *Ann. Phys.* 1929, 3, 133.
b) J. H. VAN VLECK. — *J. Chem. Phys.* 1935, 3, 803.
- (11) C. J. BALLHAUSEN, H. B. GRAY. — *Molecular Orbital Theory*, Benjamin, New-York, 1964.
Un livre de base pour la théorie des orbitales moléculaires.
- (12) a) C. J. BALLHAUSEN. — *Introduction to Ligand Field Theory*, Mc Graw Hill, New-York, 1962.
b) B. N. FIGGIS. — *Introduction to ligand fields*, Wiley, New-York, 1966.
c) L. E. ORGEL. — *An introduction to transition metal chemistry : ligand field theory*, Methuen, London, 1966.
Trois ouvrages de base pour la théorie du champ des ligands. Le premier est plus difficile.
d) B. N. FIGGIS, dans la référence 2, Vol. 1, 213 : un condensé des précédents.
- (13) a) D. S. SCHONLAND. — *La symétrie moléculaire*, Gauthier-Villars, Paris, 1971.
b) D. M. BISHOP. — *Groupe theory and chemistry*, Clarendon Press, 1973.
c) S. F. A. KETTLE. — *Symmetry and structure*, Wiley, Chichester, 1985.
Trois introductions à la théorie des groupes pour des chimistes. Traitent des groupes ponctuels finis.
d) R. S. MULLIKEN. — *J. Chem. Phys.* 23, 11, 1955.
- (14) J. P. COLLMAN, L. S. HEGEDUS, J. R. NORTON, R. G. FINKE. — *Principles and applications of organotransition metal chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987.
Un manuel de chimie organométallique contemporaine.
- (15) a) A. WOJCIKI. — *Adv. Organomet. Chem.* 1973, 11, 87.
b) R. L. PRUETT. — *Adv. Organomet. Chem.* 1979, 17, 1.
c) D. FORSTER. — *Adv. Organomet. Chem.* 1979, 17, 255.

- d) F. CALDERAZZO. — *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1977, 16, 299.
- e) I. TKATCHENKO, dans la référence 3, Vol. 8, 101.
Cinq articles de revue sur l'hydroformylation à différents stades de développement.
- f) R. L. PRUETT. — *J. Chem. Ed.* 1986, 63, 196 : ce numéro thématique contient de nombreux articles sur l'utilisation de la chimie organométallique en catalyse industrielle.
- (16) a) P. M. TREICHEL, dans la référence 3, Vol. 4, 99 : article manganèse.
- b) K. NOACK, F. CALDERAZZO. — *J. Organomet. Chem.* 1967, 10, 101.
-

SESSION DE 1988

C.A.P.E.S.

CONCOURS EXTERNE

Epreuve commune aux options :

PHYSIQUE ET CHIMIE**PHYSIQUE ET ELECTRICITE APPLIQUEE****COMPOSITION DE PHYSIQUE AVEC APPLICATIONS**

(Durée : 5 heures)

SOLUTION

Ce problème aborde la notion d'oscillateur et son application dans divers domaines de la Physique. Il fait appel à des connaissances de niveau élémentaire (1^{er} cycle universitaire au maximum). Il comprend une partie portant sur des applications de l'Amplificateur Opérationnel (A.O.).

A. RÉGIME TRANSITOIRE D'UN CIRCUIT R, L, C

A.1. $v(t)$ étant la d.d.p. entre les bornes portant les charges $+q$ et $-q$, on aura :

$$v(t) = \frac{1}{C} q(t).$$

D'autre part, $i(t) = + \frac{dq}{dt} q(t)$: il y aura augmentation de

la charge q si i est positif. Donc $i(t) = C \frac{dv}{dt} v(t)$.

Enfin, $v(t) = -Ri - L \frac{di}{dt}$: pour la résistance $v(t) > 0$

nous donnera un courant passant dans le sens opposé au sens positif choisi pour l'orientation. Pour la self, i croissant donne-

rait $v(t) < 0$, ce qui équivaut à un générateur faisant opposition à cette augmentation du courant (d'après la loi de LENZ) (fig. 1).

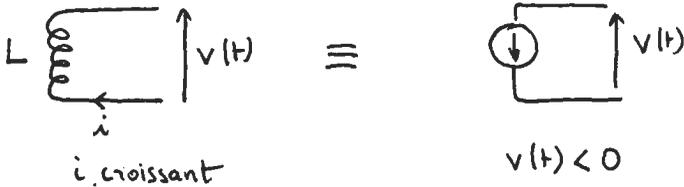


Fig. 1

En remplaçant, on obtient :

$$v(t) = -RC \frac{d}{dt} v(t) - LC \frac{d^2}{dt^2} v(t).$$

$$LC \frac{d^2 v}{dt^2} + RC \frac{dv}{dt} + v = 0. \quad (1)$$

A.2. $R = 0$. L'équation précédente s'écrit :

$$\frac{d^2 v}{dt^2} + \omega_0^2 v = 0$$

et sa solution est :

$$v(t) = A \cos \omega_0 t + B \sin \omega_0 t$$

et comme $v(0) = V_0$ $i(0) = C \frac{dv}{dt}(0) = 0$: $v(t) = V_0 \cos \omega_0 t$.

A.3. a) L'équation (1) s'écrit :

$$\frac{d^2 v}{dt^2} + 2\lambda \omega_0 \frac{dv}{dt} + \omega_0^2 v = 0.$$

A.3. b) Pour étudier les régimes d'évolution de la tension, il faut examiner les solutions de l'équation différentielle précédente : celles-ci seront des sommes d'exponentielles ou bien des sinusoides amorties. Pour discuter, il faut écrire l'équation caractéristique :

$$r^2 + 2\lambda \omega_0 r + \omega_0^2 = 0.$$

Si celle-ci a 2 racines réelles (elles seront négatives), on obtient des solutions exponentielles. Si, au contraire, les racines sont complexes, les solutions seront sinusoidales amorties.

A.3. c) On écrit que le régime critique ($R = R_c$) s'obtient lorsque les deux racines sont confondues, soit pour :

$$\Delta' = \lambda^2 \omega_0^2 - \omega_0^2 = 0 \quad \lambda = 1$$

$$R_c = 2L\omega_0 = 2\sqrt{\frac{L}{C}}$$

A.4. Dans l'état final, la tension $v(t)$ tendra vers 0. L'énergie est entièrement consommée dans la résistance (par effet Joule). Initialement, l'énergie était seulement localisée dans le condensateur. Elle valait $\frac{1}{2} CV_0^2$. Lorsque le condensateur est complètement déchargé, cette énergie s'est transformée intégralement en chaleur.

B. OSCILLATIONS FORCÉES D'UN CIRCUIT R, L, C

B.1. L'équation différentielle sera la même que précédemment, en y ajoutant $e(t)$:

$$v(t) = e(t) - RC \frac{dv(t)}{dt} - LC \frac{d^2v(t)}{dt^2}$$

$$LC \frac{d^2v}{dt^2} + RC \frac{dv}{dt} + v = e. \quad (2)$$

B.2. Le régime transitoire est décrit par la solution générale de l'équation sans second membre : c'est l'équation (1) et le régime transitoire a été étudié dans la partie A.

Le régime forcé correspond à la solution particulière de l'équation (avec second membre) (2). Puisque $e(t)$ est sinusoïdale, elle sera sinusoïdale à la même pulsation ω .

Notons que la solution générale de (2) est égale à la somme du régime transitoire et du régime forcé. Le régime transitoire n'étant observable que de façon fugitive (temps caractéristique $\frac{L}{R}$), le régime forcé est le plus intéressant.

B.3.1. On va remplacer l'équation différentielle (2), qui porte sur des fonctions réelles par une équation (2') portant sur les grandeurs complexes : on remplace chaque grandeur sinusoïdale $e(t)$, $v(t)$, $i(t)$, $q(t)$ par la grandeur complexe \underline{e} , \underline{v} , \underline{i} , \underline{q} ,

sachant que $e(t) = \text{Ré}(e)$, $v(t) = \text{Ré}(v)$... La dérivation par rapport au temps correspondra à une multiplication par $j\omega$:

$$-LC\omega^2 \underline{v} + jRC\omega \underline{v} + \underline{v} = \underline{e}. \quad (2')$$

$$\underline{i} = jC\omega \underline{v}.$$

Soit, en substituant :

$$jL\omega \underline{i} + R \underline{i} + \frac{1}{jC\omega} \underline{i} = \underline{e}$$

$$i \left(jL\omega + R + \frac{1}{jC\omega} \right) = \underline{e}$$

$$\underline{z} = \frac{\underline{e}}{\underline{i}} = jL\omega + R + \frac{1}{jC\omega}.$$

B.3.2. On aura, par conséquent :

$$|\underline{z}| = \frac{|\underline{e}|}{|\underline{i}|} \quad \text{et} \quad \arg(\underline{z}) = \arg(\underline{e}) - \arg(\underline{i})$$

soit :

$$i_m = \frac{e_m}{\sqrt{R^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right)^2}} \quad \arg(\underline{z}) = -\varphi$$

soit :

$$\tan \varphi = -\frac{1}{R} \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right).$$

B.3.3. a) i_m est maximum lorsque le dénominateur est minimum, soit pour $\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}} = \omega_0$. Dans ce cas-là (maximum

de l'amplitude de l'intensité), on parle de *résonance d'intensité*. On a alors aussi $\varphi = 0$.

B.3.3. b) $LC\omega^2 = 1$.

B.3.3. c) $\underline{Z} = R$. A cette pulsation de résonance, le circuit est équivalent à une résistance pure.

B.3.4. a) $i_m(0) = 0$. $\lim_{\omega \rightarrow \infty} (i_m) = 0$. i_m maximal pour ω_0 .

La courbe a l'allure donnée sur la fig. 2.

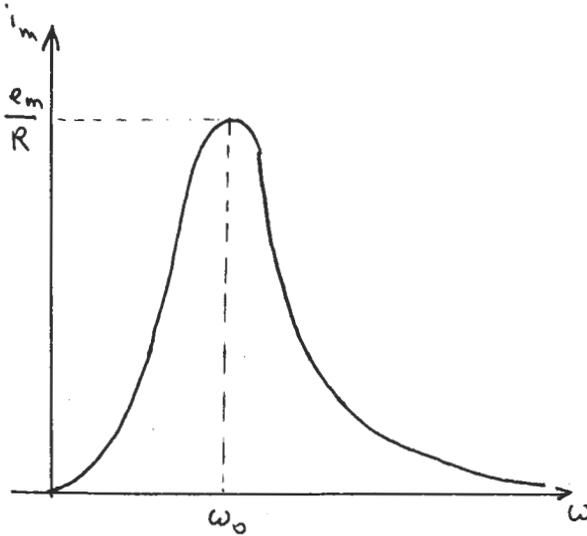


Fig. 2

B.3.4. b) On définit la bande passante par le fait que, si ω_1 et ω_2 sont les pulsations telles que : $i_m(\omega_1) = i_m(\omega_2) = \frac{i_m(\omega_0)}{\sqrt{2}}$, $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$ est la bande passante. ω_1 et ω_2 satisfont à l'équation :

$$\sqrt{R^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2} = \sqrt{2}R$$

soit :

$$L\omega - \frac{1}{C\omega} = \pm R$$

ω_1 et ω_2 seront solutions de :

$$L\omega^2 \mp R\omega - \frac{1}{C} = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \omega_1 \\ \omega_2 \end{array} \right| = \frac{1}{2L} \left[\sqrt{R^2 - \frac{4L}{C}} \pm R \right].$$

B.3.4. c) On peut définir le facteur de qualité du circuit par :

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} = \frac{\omega_0}{\omega_2 - \omega_1} = \frac{L\omega_0}{R} = \frac{1}{RC\omega_0}.$$

Le facteur de qualité est d'autant plus grand que la bande passante est étroite.

B.4.1.

$$\alpha = \frac{u_m}{e_m} = \frac{L\omega i_m}{|z| i_m} = \frac{L\omega}{|z|}$$

$$\alpha = \frac{L\omega}{\sqrt{\left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2 + R^2}} = \dots$$

$$\dots \frac{L\omega^2}{\sqrt{\left(L\omega^2 - \frac{1}{C}\right)^2 + R^2\omega^2}}$$

$$\alpha = \frac{\omega^2}{\sqrt{\left(\omega^2 - \frac{1}{LC}\right)^2 + \frac{R^2}{L^2}\omega^2}} = \dots$$

$$\dots \frac{\omega^2}{\omega_0^2 \sqrt{\left(\frac{\omega^2}{\omega_0^2} - \frac{1}{LC\omega_0^2}\right)^2 + \frac{R^2}{L^2\omega_0^4}\omega^2}}$$

L'expression trouvée se simplifie aisément :

$$LC\omega_0^2 = 1, \quad \frac{R^2}{L^2\omega_0^2} = \frac{1}{Q^2}.$$

$$\alpha = \frac{\vartheta^2}{\sqrt{(\vartheta^2 - 1)^2 + \frac{\vartheta^2}{Q^2}}} = \dots \frac{\vartheta^2}{\sqrt{\vartheta^4 + \vartheta^2 \left(\frac{1}{Q^2} - 2 \right) + 1}}$$

B.4.2. a) $\alpha(0) = 0 \quad \lim_{\vartheta \rightarrow \infty} \alpha = 1$. La courbe $\alpha(\vartheta)$ n'aura un maximum que si $\alpha(\vartheta) = 1$ a une solution finie :

$$\alpha(\vartheta) = 1 \Rightarrow \vartheta^2 \left(\frac{1}{Q^2} - 2 \right) + 1 = 0.$$

Cette équation aura une solution si $\frac{1}{Q^2} - 2 < 0 \quad Q > \frac{\sqrt{2}}{2}$.

B.4.2. b) α sera maximale si :

$$\frac{1}{\vartheta^4} + \frac{1}{\vartheta^2} \left(\frac{1}{Q^2} - 2 \right) + 1$$

est minimale.

Ceci se produit quand :

$$\frac{1}{\vartheta_m^2} = \frac{-1}{2} \left(\frac{1}{Q^2} - 2 \right) \quad \text{soit} \quad \vartheta_m = \sqrt{\frac{2Q^2}{2Q^2 - 1}}$$

$$\text{B.4.2. c) } \alpha(\vartheta_m) = \frac{Q}{\sqrt{1 + Q^2}}$$

B.4.3. Si $\vartheta \ll 1 \quad \alpha \sim \vartheta^2$; c'est un comportement parabolique au voisinage de l'origine.

$$\text{B.4.4. } \alpha \simeq 1 + \left(1 - \frac{1}{2Q^2} \right) \frac{1}{\vartheta^2}; \alpha \text{ tendra bien vers } 1.$$

B.4.5. et B.4.6. Au voisinage de l'origine :

$$\alpha = \vartheta^2 \left[1 + \frac{2Q^2 - 1}{2Q^2} \vartheta^2 \right];$$

la courbe représentative sera au-dessus ou en dessous de la courbe limite $\alpha = \theta^2$ suivant que l'amortissement est faible $Q > \frac{\sqrt{2}}{2}$ ou fort $Q < \frac{\sqrt{2}}{2}$. Il en est de même quand θ devient grand. La fig. 3 donne l'allure de deux courbes de résonance pour deux valeurs de l'amortissement.

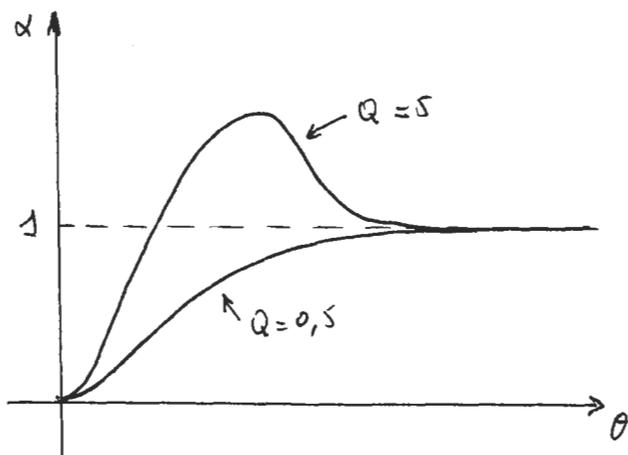


Fig. 3

B.5. a) A la résonance $i_m = \frac{e_m}{R}$ et l'énergie dissipée dans la résistance :

$$\Delta W = \int R i^2 dt = \frac{e_m^2}{R} \int_0^T \sin^2(\omega t + \varphi)$$

$$\Delta W = \frac{\pi e_m^2}{\omega_0 R}$$

B.5. b) L'énergie maximale dans la self est :

$$W_L = \frac{1}{2} L i_m^2 = \frac{L e_m^2}{2 R^2}$$

B.5. c) L'énergie maximale du condensateur est :

$$W_C = \frac{1}{2} \frac{q_m^2}{C} = \frac{i_m^2}{2 C \omega_0^2} = \frac{e_m^2}{2 R^2 C \omega_0^2} = W_L$$

B.5. d) $\beta = 2\pi \frac{W_L}{\Delta W} = \frac{L \omega_0}{R} = Q$. C'est une autre définition possible du facteur de qualité.

C. RÉGIME TRANSITOIRE D'UN OSCILLATEUR MÉCANIQUE

C.1. La force de tension du ressort est proportionnelle à l'allongement ; au repos, cette tension est opposée au poids de la masse qui y est accrochée :

$$mg = ka \quad a = \frac{mg}{k}.$$

C.2. On applique le principe fondamental à la masse ponctuelle M :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -k(a+x) + mg - h \frac{dx}{dt}$$

(l'allongement du ressort est $a+x$) :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + h \frac{dx}{dt} + kx = 0. \quad (3)$$

C.3. On écrit $h=0$, l'équation devient $\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x = 0$ et ses solutions sont, compte tenu des conditions initiales :

$$x = X_0 \cos \omega_0 t.$$

C.4. On divise l'équation (3) par m et on obtient :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\mu \omega_0 \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0. \quad (3')$$

Par analogie avec la question A.3. :

- Régime apériodique : $\mu > 1$.
- Régime sinusoïdal amorti : $\mu < 1$.

Amortissement cinétique :

$$\mu = 1 \quad h_c = 2m\omega_0 = 2\sqrt{mk}.$$

C.5. Par analogie avec A.4., on obtient : $\frac{1}{2} kX_0^2$.

D. OSCILLATIONS FORCÉES D'UN OSCILLATEUR MÉCANIQUE

D.1. L'équation sera l'analogie de l'équation (2) :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + h \frac{dx}{dt} + kx = f_m \cos \omega t.$$

D.2.1. Il y a analogie entre l'élongation et la charge du condensateur, la vitesse et l'intensité, la force appliquée et la tension appliquée.

Les coefficients des équations montrent que m correspond à L , h à R , k à $\frac{1}{C}$. L'énergie cinétique correspond à l'énergie $\frac{1}{2} Li^2$ emmagasinée dans la bobine, l'énergie potentielle élastique du ressort $\frac{1}{2} kx^2$ à l'énergie $\frac{1}{2} \frac{q^2}{C}$ emmagasinée dans le condensateur.

D.2.2. $\underline{z}' = \frac{f}{v}$. On obtient facilement, en se laissant guider par l'analogie :

$$\underline{z}' = h + j \left(m\omega - \frac{k}{\omega} \right).$$

Il y aura résonance pour $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = \omega_0$. A la résonance, \underline{z}' est réelle. L'amplitude de variation de la vitesse est alors maximale.

D.2.3. On peut, soit refaire le calcul, soit raisonner par analogie.

Nous donnons seulement les résultats :

$$v_m = \frac{f_m}{\sqrt{h^2 + \left(m\omega - \frac{k}{\omega} \right)^2}} = \frac{\frac{f_m}{Q'h}}{\sqrt{(1 - \theta^2)^2 + \frac{\theta^2}{Q^2}}}$$

$$\text{avec } Q' = \frac{m \omega_0}{h} = \frac{k}{h \omega_0}.$$

D.2.4.

$$\tan \phi' = Q' \frac{1 - \theta^2}{\theta}.$$

D.3. a)

$$\Delta W' = \int_{\text{période}} h\nu dx = \int_{\text{période}} h v^2 dt.$$

A la résonance :

$$\begin{aligned} \Delta W' &= \int_0^T h \frac{f_m^2}{h^2} \cos^2 \omega_0 t dt = \frac{f_m^2}{h} \int_0^T \cos^2 \omega_0 t dt \\ \Delta W' &= \frac{\pi f_m^2}{h \omega_0}. \end{aligned}$$

D.3. b)

$$W'_c = \frac{1}{2} m V_m^2 = \frac{1}{2} m \frac{f_m^2}{h^2}.$$

D.3. c)

$$W'_p = \frac{1}{2} k x_m^2 = \frac{1}{2} k \frac{f_m^2}{h^2 \omega_0^2} = \frac{1}{2} m \frac{f_m^2}{h^2} = W'_c.$$

D.3. d)

$$\beta' = \frac{m \omega_0}{h} = Q'.$$

E. PRINCIPE D'UN SISMOGRAPHE

E.1. Par rapport au référentiel galiléen d'étude, le déplacement de M est $x + y$, par rapport à sa position d'équilibre. On obtient donc comme équation du mouvement :

$$m \frac{d^2}{dt^2} (x + y) = -kx - h \frac{dx}{dt} \quad (4)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q'} \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \omega^2 y_m \cos \omega t. \quad (4')$$

E.2.1. On utilise encore la notation complexe :

$$\left[(\omega_0^2 - \omega^2) + j \frac{\omega \omega_0}{Q'} \right] \underline{x} = \omega^2 \underline{y}$$

$$\frac{x_m}{y_m} = \frac{|\underline{x}|}{|\underline{y}|} = \frac{\omega^2}{\left([\omega_0^2 - \omega^2]^2 + \frac{\omega^2 \omega_0^2}{Q'^2} \right)^{1/2}} = \dots$$

$$\dots \frac{\vartheta^2}{\sqrt{(1 - \vartheta^2)^2 + \frac{\vartheta^2}{Q'^2}}}$$

D'où :

$$\alpha = \frac{\vartheta^2}{\sqrt{1 - \left(2 - \frac{1}{Q'^2} \right) \vartheta^2 + \vartheta^4}}$$

$$\text{E.2.2. } \psi = \arg(\underline{x}) = \arg(\underline{y}) - \arg \left[(\omega_0^2 - \omega^2) + j \frac{\omega \omega_0}{Q'} \right]$$

$$\tan \psi = \frac{-\omega \omega_0}{Q'(\omega_0^2 - \omega^2)} = \frac{\vartheta}{Q'(\vartheta^2 - 1)}$$

E.3. α sera égal à 1 pour les grandes valeurs de ϑ . Rappelons l'expression asymptotique de α :

$$\alpha = 1 + \left(1 - \frac{1}{2Q'^2} \right) \frac{1}{\vartheta^2}$$

$$\text{Et si } Q' = 1, \quad \alpha = 1 + \frac{1}{2\vartheta^2}$$

$$\text{Pour que : } \alpha - 1 < \frac{2}{100} \quad \vartheta^2 > 25 \quad \omega > 5 \omega_0$$

F. RÉSONATEUR ACOUSTIQUE

F.1. Une transformation sera qualifiée de réversible si on peut en inverser le sens par une modification très légère des paramètres extérieurs. A chaque instant, le système qui subit une transformation réversible est dans un état d'équilibre.

Une transformation formée d'une succession d'états d'équilibre est appelée *quasi statique*. Une transformation réversible est toujours quasi statique.

[NOTE : Certaines transformations peuvent être quasi statiques sans être réversibles. Exemple : transformations mettant en jeu des phénomènes d'hystérésis...].

Une transformation est adiabatique si le système qui la subit n'échange pas de chaleur avec d'autres systèmes.

Une transformation adiabatique et réversible est isentropique.

Un gaz parfait qui subit une transformation isentropique satisfait à la loi de LAPLACE : $pV^\gamma = \text{cte}$ avec γ rapport des chaleurs massiques à pression et volume constants.

F.2.1. Si le déplacement du piston est faible, la variation ΔV de volume sera faible et on pourra considérer $\Delta V, \Delta P$ comme des quantités petites. En prenant la différentielle logarithmique de la loi de LAPLACE, on obtient :

$$\frac{\Delta P}{P} + \gamma \frac{\Delta V}{V} = 0$$

soit :

$$\Delta P = -\gamma \frac{P}{V} \Delta V \simeq -\gamma \frac{P_0}{V_0} \Delta V.$$

$$F.2.1. \Delta V = s x.$$

A l'intérieur, la pression est $P_0 + \Delta P$. La force qui s'exerce sur le piston est $s \Delta P$, comptée positivement vers la droite.

L'équation du mouvement :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = s \Delta P = -\gamma \frac{P_0}{V_0} s^2 x$$

soit :

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega_0^2 x = 0$$

$$\omega_0^2 = \gamma \frac{P_0}{V_0} \frac{s^2}{m}$$

Numériquement $\omega_0 = 11,8 \text{ rd. s}^{-1}$ $T_0 = 0,53 \text{ s.}$

$$\text{F.3. } m = \mu l s \quad \omega'_0{}^2 = \gamma \frac{P_0 s}{V_0 \mu l} \quad \omega'_0 = 232 \text{ rd. s}^{-1} \quad T'_0 = 27 \text{ ms.}$$

F.4. Lorsque le générateur fournit un son de pulsation ω'_0 , il y aura résonance, ce qui se traduit par un renforcement de l'impression sonore. Le dispositif porte le nom de *résonateur de Helmholtz*.

G. OSCILLATEURS ÉLECTRONIQUES

G.1.1. Sur la fig. 4, nommons v_+ et v_- les potentiels des bornes + et - non inverseuse et inverseuse de l'A.O.

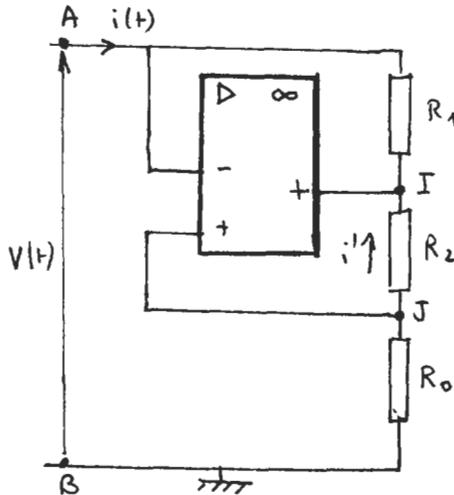


Fig. 4

Comme $i_- = 0$, $v_A - v_I = R_1 i$.

$v_J - v_I = + R_2 i' = v_A - v_I$, puisque $v_A = v_-$ et $v_+ = v_-$.

D'où : $R_2 i' = R_1 i$.

De plus : $v_J = v_+ = v_- = v_A$.

$$v(t) = v_A - v_B = v_J - v_B = -R_0 i' \quad \text{puisque } i_+ = 0.$$

Finalement, $v(t) = -R_0 \frac{R_1}{R_2} i(t)$. Nous avons l'équivalent

d'une *résistance négative* $v(t) = -R i(t)$, à condition que

$$R = R_0 \frac{R_1}{R_2}.$$

G.1.2. a) Nous avons un circuit R L C. On aura un régime aperiodique pour $R > R_c$ et sinusoïdal amorti pour $R < R_c$. R_c est donné par $R_c = 2 \sqrt{\frac{L}{C}}$. Numériquement, $R_c = 1414 \Omega$.

G.1.2. b) Pour $R_0 = 800 \Omega$, $R = 800 \frac{100}{10000} = 8 \Omega$. La résistance totale du circuit est $R_L - R = 52 \Omega$. La résistance étant inférieure à R_c , le régime sera sinusoïdal amorti.

Si $R = R_L$, l'amortissement est supprimé.

$$R_{om} = R_L \frac{R_2}{R_1} = 6 \text{ k}\Omega.$$

G.1.2. d) Pour $R_o = R_{om}$, le système n'est plus amorti ; une oscillation qui prend naissance dans le circuit va demeurer. On dit qu'on a alors des *oscillations entretenues*. L'énergie perdue par effet Joule dans le circuit (résistance R_L , et R_0, R_1, R_2) provient de l'alimentation de l'A.O.

G.2.1. On calcule aisément les deux impédances demandées :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\underline{Z}_1} &= \frac{1}{R} + j C \omega & \underline{Z}_1 &= \frac{R}{1 + j R C \omega} \\ \underline{Z}_2 &= R + \frac{1}{j C \omega} & \underline{Z}_2 &= \frac{1 + j R C \omega}{j C \omega}. \end{aligned}$$

Entre MN et TN, on a un montage *diviseur de tension* et :

$$\underline{V}_0(t) = \frac{\underline{Z}_1}{\underline{Z}_1 + \underline{Z}_2} v_s.$$

D'où :

$$q = \frac{Z_1}{Z_1 + Z_2} = \frac{j R C \omega}{j R C \omega + (1 + j R C \omega)^2} = \dots$$

$$\dots \frac{j R C \omega}{1 + 3 j R C \omega - R^2 C^2 \omega^2}$$

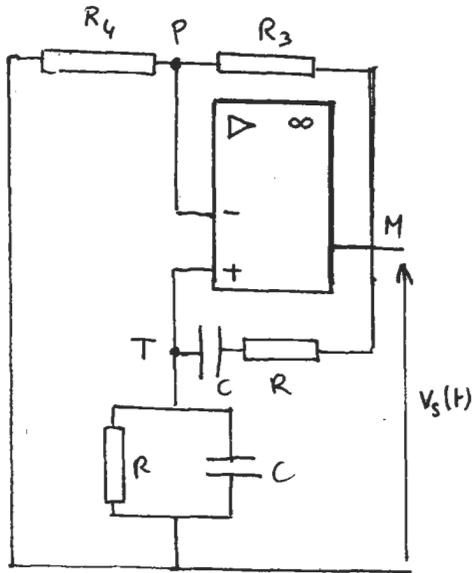


Fig. 5

G.2.2. a) En appliquant ce qui a été fait précédemment (on retrouve les impédances précédentes dans le bas du circuit), on obtient $v_+ = q v_s$.

D'autre part, $v_p = \frac{R_4}{R_3 + R_4} v_s$ (pont diviseur de tension à nouveau).

Et comme $v_+ = v_-$, pour l'A.O. idéal, on obtient :

$$q = \frac{R_4}{R_3 + R_4} \text{ et ici } q = \frac{1}{3}$$

Cette condition sera remplie pour une valeur de la fréquence. Pour cette fréquence, le système oscillera. C'est un *oscillateur à pont de Wien*.

G.2.2. b) Les alimentations de l'A.O. compenseront les pertes par effet Joule dans les conducteurs.

G.2.2. c) La mise sous tension de l'oscillateur ainsi construit suffit à traduire des tensions qui se trouvent amplifiées par le montage amplificateur non inverseur. Le gain de cet amplificateur doit compenser exactement les pertes introduites

par le pont de Wien. Pour une pulsation différente de $\frac{1}{RC}$, le

pont de Wien amortira les oscillations. Pour $\omega = \frac{1}{RC}$, le sys-

tème est accordé et les oscillations peuvent être stables. On peut montrer que l'amplitude des oscillations de la tension de sortie se stabilise à une valeur de l'ordre de la tension de saturation de l'A.O.

H. VIBRATIONS D'UNE MOLÉCULE DIATOMIQUE POLAIRE

H.1.1. a) Le barycentre des 2 points matériels M_1 et M_2 est défini par :

$$(m_1 + m_2)\mathbf{OG} = m_1\mathbf{OM}_1 + m_2\mathbf{OM}_2.$$

H.1.1. b) Le référentiel barycentrique est le référentiel lié à G et qui possède un mouvement de translation par rapport au référentiel d'étude (galiléen).

H.1.2. a) Si $m_2 \gg m_1$, le barycentre est proche du point M_2 . Précisément, en prenant 0 en M_2 :

$$\mathbf{M}_2\mathbf{G} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{M}_2\mathbf{M}_1 \simeq \frac{m_1}{m_2} \mathbf{M}_2\mathbf{M}_1.$$

H.1.2. b) M_2 aura un mouvement négligeable devant celui de M_1 dans le référentiel barycentrique. Les points M_1 et M_2 ont des mouvements homothétiques, le rapport d'homothétie étant

$$\text{égal à } -\frac{m_2}{m_1}.$$

H.2.1. a) Le premier terme est le terme d'attraction électrostatique des charges équivalentes $+\delta e$ et $-\delta e$, le second un terme de répulsion à courte distance.

H.2.1. b) On a représenté sur la fig. 6 les 2 termes attractif et répulsif ainsi que leur somme qui donne $U(r)$.

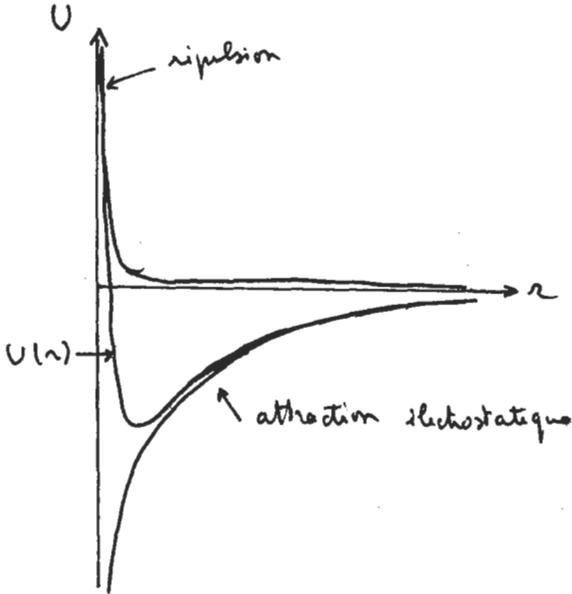


Fig. 6

H.2.2. L'équilibre sera obtenu pour $U(r)$ minimal :

$$-\frac{dU}{dr} = 0$$

$$\frac{\delta^2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0^2} - \frac{nA}{r_0^{n+1}} = 0$$

$$r_0 = \left[\frac{4 \pi \epsilon_0 nA}{\delta^2 e^2} \right]^{1/n-1}$$

H.3.1.

$$U(r_0 + x) = U(r_0) + x \frac{dU}{dr}(r_0) + \frac{x^2}{2} \frac{d^2U}{dr^2}(r_0).$$

Le second terme est nécessairement nul, puisque r_0 correspond à la position d'équilibre :

$$U(x) = U(0) + \frac{x^2}{2} \frac{d^2U}{dr^2}(r_0)$$

$$\frac{d^2U}{dr^2}(r_0) = \frac{-2 \delta^2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0^3} + \frac{n(n+1)A}{r_0^{n+2}} = \frac{8 \delta^2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0^3}.$$

H.3.2. $W_c = \frac{1}{2} mv^2$. En fait, il y a ici une vibration qui

correspond à une vitesse radiale $\frac{dr}{dt}$ ($= \frac{dx}{dt}$) et une rotation

qui correspond à la vitesse orthoradiale $r \frac{d\theta}{dt}$. Pour être complet,

il faudrait tenir compte de ces deux termes. Le titre de la partie H et un souci de simplicité nous feront examiner seulement un mouvement de vibration pure.

H.3.3.

$$\frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{x^2}{2} \frac{d^2U}{dr^2}(r_0) = \text{cte.}$$

On pose : $\omega_0^2 = \frac{1}{m} \frac{d^2U}{dr^2}(r_0)$ et l'équation précédente s'écrit :

$$\frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 = \text{cte}$$

forme classique de l'énergie d'un oscillateur de pulsation ω_0 .

H.3.4.

$$\omega_0^2 = \frac{8 \delta^2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 m r_0^3}.$$

Avec les valeurs numériques fournies, $\omega_0 \approx 6 \cdot 10^{13}$ rd. s⁻¹, $\nu \approx 10^{13}$ Hz, ce qui correspond à une longueur d'onde de 32 μm , qui se placerait dans le domaine de l'infrarouge.

H.4. *a)* et *b)* En soumettant du chlorure d'hydrogène à un champ électrique de fréquence variable, on verrait apparaître un phénomène de résonance pour $\omega = \omega_0$. Cela se traduirait par un pic d'absorption dans l'infrarouge.

Bien entendu cette théorie classique est beaucoup trop simpliste. Les vibrations (comme les rotations d'ailleurs) sont quantifiées. Les énergies de vibration ne peuvent prendre que des valeurs discrètes. On parle alors de *niveaux d'énergie* quantifiés. L'absorption d'infrarouge se traduit par une transition entre deux niveaux d'énergie de vibration. Cependant, il est remarquable qu'une modélisation aussi simple donne un ordre de grandeur convenable.

J.-Cl. HERPIN.

SESSION DE 1988

C.A.P.E.S.

CONCOURS EXTERNE

COMPOSITION DE CHIMIE**Option : Physique et Chimie**

(Durée : 4 heures)

SOLUTION

PREMIÈRE PARTIE

I. L'ELEMENT ET L'ATOME.

I.1.

$$Z = 7 \quad 1 s^2 2 s^2 2 p^3.$$

I.2.

 $^{14}_7\text{N}$ 7 protons et 7 neutrons :

$$M_{7}^{14}\text{N} = 7(1,0073 + 1,0087) - \frac{14 \times 7,44 \cdot 10^6 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23}}{(3 \cdot 10^8)^2 \times 10^{-3}}$$

$$M_{7}^{14}\text{N} = 14,001 \text{ u} = 2,326 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

 $^{15}_7\text{N}$ 7 protons et 8 neutrons :

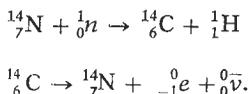
$$M_{7}^{15}\text{N} = 7 \times 1,0073 + 8 \times 1,0087 - \frac{15 \times 7,68 \cdot 10^6 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23}}{(3 \cdot 10^8)^2 \times 10^{-3}}$$

$$M_{7}^{15}\text{N} = 14,997 \text{ u} = 2,491 \cdot 10^{-26} \text{ kg}.$$

Pour calculer la masse atomique molaire de l'azote naturel, il faut :

- les proportions isotopiques de l'azote naturel,
- la masse des électrons,
- (l'énergie de liaison des électrons).

I.3.

II. MOLECULES N_2 et NH_3 .

II.1.



II.2.

a) Une liaison est polarisée, lorsque la densité volumique de probabilité de présence électronique n'est pas systématique par rapport au plan médiateur du segment internucléaire. Il s'ensuit une séparation entre le barycentre des charges négatives et le barycentre des charges positives.

Exemple : Liaison N—H de l'ammoniac :

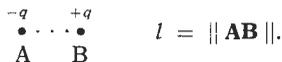


On schématise ce dipôle en localisant une charge négative $-\delta e$ ($0 < \delta < 1$) sur le noyau de l'élément le plus électro-négatif et une charge positive $+\delta e$ sur le noyau de l'élément le moins électro-négatif.

b) Une molécule polaire possède un moment dipolaire permanent. Il est la somme vectorielle des moments dipolaires de liaison et de ceux dus aux doublets non liants.

NH_3 , tétraédrique est polaire.

c) Dipôle : Deux charges $-q$ et $+q$ distantes de l :



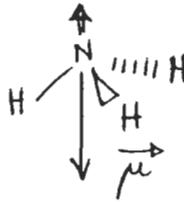
$$\text{Moment dipolaire } \vec{\mu} : \vec{\mu} = q \cdot \mathbf{AB}.$$

II.3.

a) N_2 a un plan de symétrie ; elle est donc apolaire.

NH_3 , tétraédrique a 3 moments dipolaires de liaison et un moment dipolaire de doublet non liant. La résultante n'est pas nulle.

b)



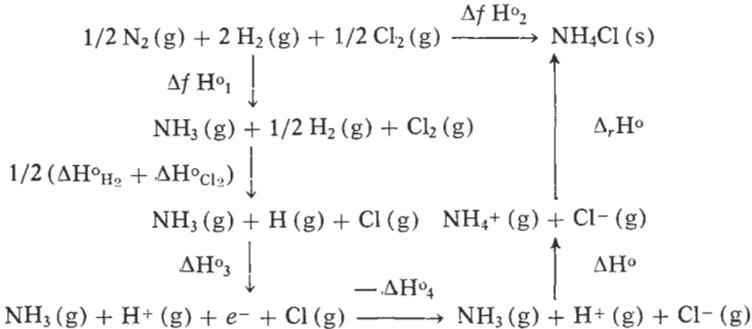
III.4. Solubilité dans un solvant polaire (comme l'eau) par interaction dipôle-dipôle.

II.5.

a) Enthalpie molaire de formation à partir des corps simples dans leur état de référence :



b) Cycle enthalpique :



$$\Delta_f H^{\circ}_1 + 1/2 (\Delta H^{\circ}_{H_2} + \Delta H^{\circ}_{Cl_2}) + \Delta H^{\circ}_3 - \Delta H^{\circ}_4 + \Delta H^{\circ} + \Delta_r H^{\circ} - \Delta_f H^{\circ}_2 = 0$$

$$\Delta H^{\circ} = \Delta_f H^{\circ}_2 - \Delta_r H^{\circ} + \Delta H^{\circ}_4 - \Delta H^{\circ}_3 - 1/2 (\Delta H^{\circ}_{H_2} + \Delta H^{\circ}_{Cl_2}) - \Delta_f H^{\circ}_1$$

$$\Delta H^{\circ} = -895 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

DEUXIÈME PARTIE

I. DETERMINATION DU pK_a
DU COUPLE AMMONIUM-AMMONIAC.

I.1. Dans l'eau pure :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_e} \text{ mol. dm}^{-3} = 10^{-4} \text{ mol. dm}^{-3}.$$

$$\sigma = 10^{-4} (349,8 + 198,0) 10^{-4} \text{ S m}^{-1} \quad \sigma = 5,478 \text{ } \mu\text{S. m}^{-1}.$$

I.2.

a)

$$\sigma = [\text{NH}_4^+] \cdot \lambda_{\text{NH}_4^+} + [\text{OH}^-] \cdot \lambda_{\text{OH}^-} + [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}.$$

b)



La conductivité de la solution d'ammoniac est supérieure à 100 fois celle de l'eau pure. En première approximation, on ne tient compte que des ions NH_4^+ et OH^- apportés par la réaction de NH_3 sur H_2O .

$$[\text{NH}_4^+] = \alpha c \simeq [\text{OH}^-] \quad \text{avec} \quad c = 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}.$$

$$\sigma = 6,97 \cdot 10^{-4} = \alpha \cdot 6 \cdot 10^{-2} (198,0 + 73,4) 10^{-4} \text{ S. m}^{-1}.$$

$$\alpha = 0,428.$$

$$[\text{OH}^-] \simeq 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol. dm}^{-3} \quad \text{et} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \simeq 3,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol. dm}^{-3}.$$

L'approximation $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ est vérifiée.

c)

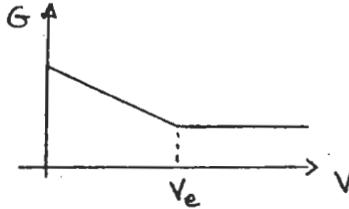
$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot C^0} \quad \text{avec } C^0 \text{ concentration de référence;}$$

$$C^0 = 1 \text{ mol. dm}^{-3}.$$

$$K_a = \frac{(1-\alpha)C}{\alpha C} \cdot \frac{K_e C^0{}^2}{[\text{OH}^-] C^0} = K_e \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha^2} \frac{C^0}{C} \Rightarrow \dots$$

$$\dots K_a \simeq 5,20 \cdot 10^{-10}.$$

II. DOSAGE D'UNE SOLUTION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE PAR UNE SOLUTION D'AMMONIAC (solutions aqueuses).



II.1. La dilution étant quasi négligeable, la conductance G varie linéairement.

D'abord fortement décroissante par remplacement de H_3O^+ , très conducteur, par NH_4^+ , moins conducteur. Elle est ensuite presque constante car la solution d'ammoniac apporte peu d'ions.

$$II.2. C = 0,100 \cdot \frac{V_e}{50} \text{ mol. dm}^{-3} \Rightarrow C = 3,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol. dm}^{-3}.$$

II.3. C'est à l'équivalence une solution de NH_4^+ de concentration $C' = 0,100 \cdot \frac{18,75}{218,75} \text{ mol. dm}^{-3}$ qui a un comportement d'acide faible :

$$pH = 1/2 (pK_a + pC') = 5,68 \Rightarrow pH \approx 5,7.$$

Formule applicable puisque $pH < pK_a - 1$.

TROISIÈME PARTIE

AMMONIACATES.

1. La variance est le nombre minimum de paramètres intensifs descriptifs de l'état du système qu'il faut connaître pour décrire l'état d'équilibre du système c'est-à-dire déterminer tous les paramètres intensifs descriptifs.

C'est donc aussi le nombre de paramètres intensifs qui peuvent varier indépendamment sans modifier la nature de l'équilibre :

$$v = c + 2 - \varphi.$$

Pour chaque équilibre :

$$c = 3 - 1 \text{ (3 constituants et 1 réaction chimique),}$$

$$\varphi = 3 \text{ (nombre de phases),}$$

2 représente T et P pour les systèmes thermomécaniques.

Donc, pour chaque équilibre chimique : $\nu = 1$.

Les paramètres intensifs P_{NH_3} et T sont liés entre eux.

$$\text{Equilibre (1) : } K_1(T) = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_0} \right)_1^3$$

$$\text{Equilibre (2) : } K_2(T) = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_0} \right)_2^3$$

2. a) Quand P_{NH_3} augmente il y a, conformément à la loi de LE CHATELIER, déplacement dans le sens de la consommation de NH_3 c'est-à-dire, sens de la synthèse des ammoniacates (\leftarrow).

Quand T augmente il y a, conformément à la loi de VAN'T HOFF, déplacement dans le sens endothermique c'est-à-dire sens de la dissociation des ammoniacates (\rightarrow).

3. a)

T (K)	$\frac{1}{T}$ (K^{-1})	$\ln \left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_0} \right)_1$	$\ln \left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_0} \right)_2$
250	$4 \cdot 10^{-3}$	-2,22	-2,44
333,3	$3 \cdot 10^{-3}$	+2,96	+2,07

3. b) En dehors des droites (1) et (2), le système est divariant et n'est décrit par aucune réaction chimique.

A partir de l'équilibre (1), donc droite (1) on entre dans la zone III (divariante) par augmentation de P_{NH_3} . Le système réagit par déplacement vers la gauche jusqu'à disparition de la phase $2 \text{ AgCl}, 3 \text{ NH}_3(\text{s})$.

Dans la zone III il y a $\text{NH}_3(\text{g})$ et un seul solide $\text{AgCl}, 3 \text{ NH}_3$.

De même dans la zone II il y a $\text{NH}_3(\text{g})$ et un seul solide $2 \text{ AgCl}, 3 \text{ NH}_3$.

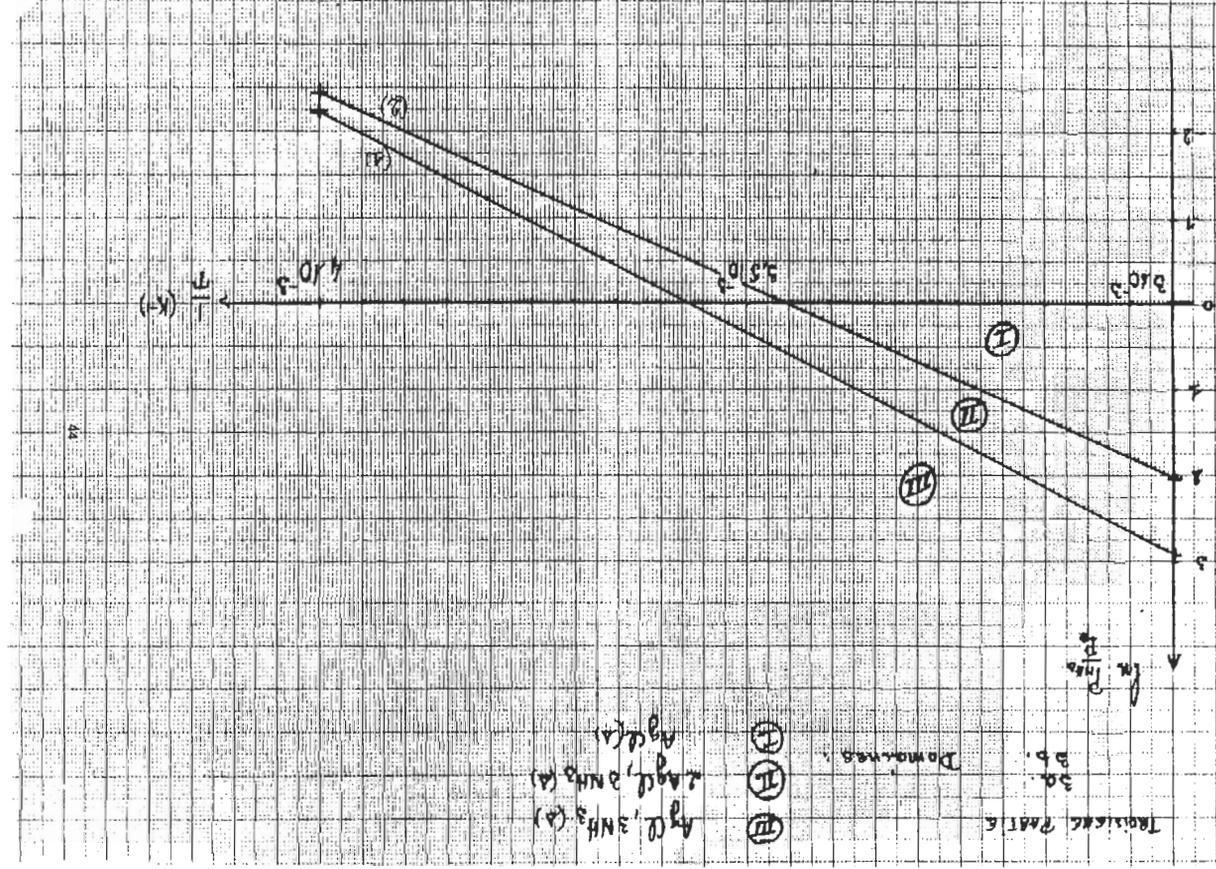
Enfin dans la zone I il y a $\text{NH}_3(\text{g})$ et le solide AgCl .

3. c) Pour chaque équilibre :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -3 RT \ln \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_0}$$

$$\text{Equilibre 1 : } \Delta G^\circ_1 = -461,2 T + 129,1 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{Equilibre 2 : } \Delta G^\circ_2 = -388,9 T + 112,4 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$



3. d)

$$\frac{d}{dT}(\Delta G^\circ) = -\Delta S^\circ \quad \text{et} \quad \Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \Delta S^\circ.$$

$$\text{Equilibre 1 :} \quad \Delta H^\circ_1 = 129,1 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta S^\circ_1 = 461,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

$$\text{Equilibre 2 :} \quad \Delta H^\circ_2 = 112,4 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta S^\circ_2 = 388,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

4. a)

$$\text{Equilibre 1 :} \quad P_{\text{NH}_3}(273 \text{ K}) = 0,622 \text{ bar.}$$

$$\text{Equilibre 2 :} \quad P_{\text{NH}_3}(273 \text{ K}) = 0,398 \text{ bar.}$$

— Donc, pour $P_{\text{NH}_3} < 0,398$ bar, pas de réaction chimique :

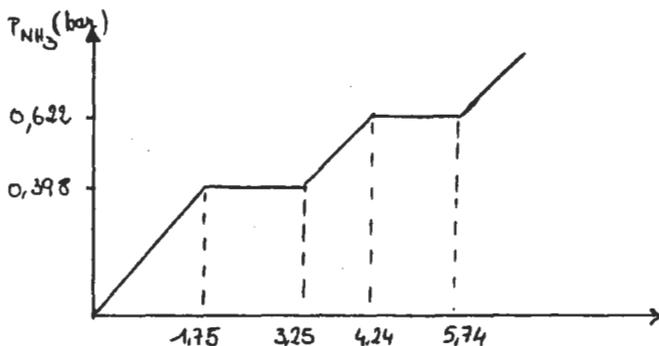
$$P_{\text{NH}_3} = \lambda \cdot n_{\text{NH}_3} \text{ donc jusqu'à } n_{\text{NH}_3} = \frac{0,398 \cdot 10^5 \times 0,1}{8,31 \times 273} \simeq 1,75 \text{ mol.}$$

— $P_{\text{NH}_3} = 0,398$ bar pendant la consommation de 1 mol de AgCl donc pendant l'introduction supplémentaire de 1,5 mol de NH_3 soit $n_{\text{NH}_3} = 3,25$ mol.

— Pas de réaction chimique jusqu'à :

$$P_{\text{NH}_3} = 0,622 \text{ bar} \Rightarrow P_{\text{NH}_3} = \lambda (n_{\text{NH}_3} - 1,5)$$

$$\text{donc jusqu'à } n_{\text{NH}_3} = 1,5 + \frac{0,622 \times 0,1}{8,31 \times 273} \simeq 4,24 \text{ mol.}$$

— $P_{\text{NH}_3} = 0,622$ bar pendant la consommation de 0,5 mol de 2 AgCl, 3 NH_3 donc pendant l'introduction supplémentaire de 1,5 mol de NH_3 , soit $n_{\text{NH}_3} = 5,74$ mol.— Au-delà, pas de réaction. $P_{\text{NH}_3} = \lambda (n_{\text{NH}_3} - 3)$.

4. b) Pour $n_{\text{NH}_3} = 2,5$, on trouve les phases correspondant à la réaction 2 :

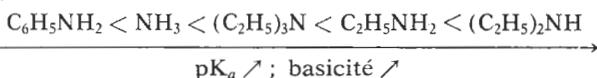


QUATRIÈME PARTIE

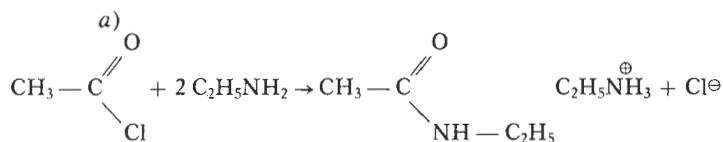
I. COMPOSES AZOTES EN CHIMIE ORGANIQUE.

I.1. Doublet non liant de l'azote :

I.2.

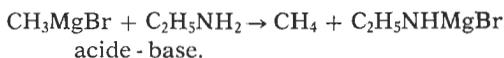


I.3.

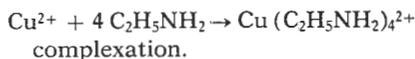


Substitution sur $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ par addition nucléophile-élimination.

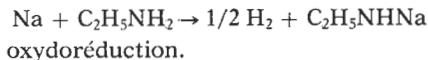
b)



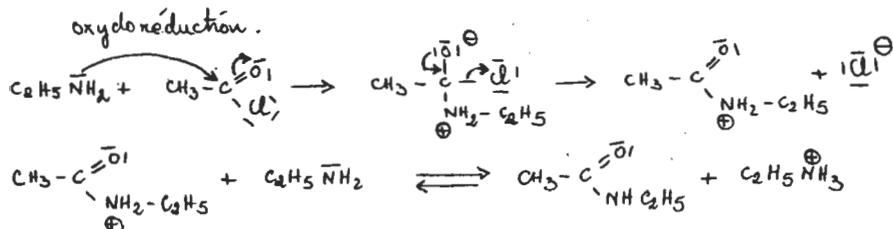
c)



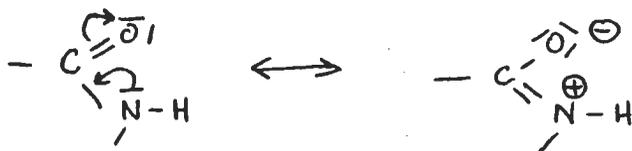
d)



I.4.

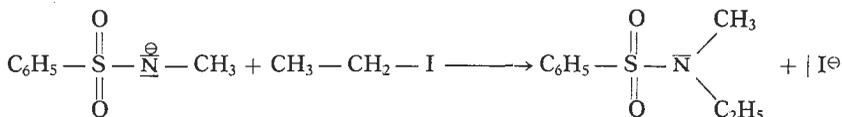
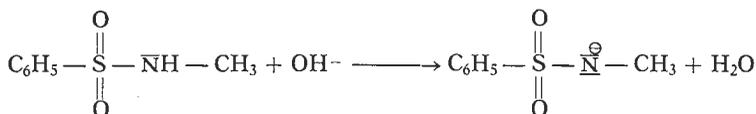
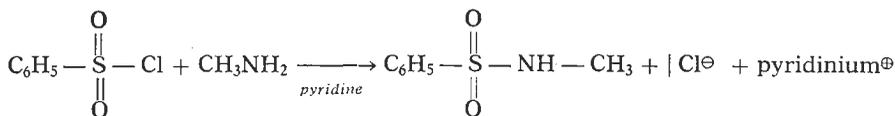


La délocalisation du doublet non liant de l'azote par conjugaison rend l'amide beaucoup moins nucléophile que l'amine.



I.5.

a)



b) C'est une substitution par addition nucléophile de l'azote de l'amine sur le soufre électrophile, suivie d'une élimination. Analogue au I.3. a). La pyridine, basique, sert à éliminer HCl, acide, et préserve ainsi l'amine de ce rôle.

c) Effet électroattracteur des 2 groupes oxo du groupe sulfonyle.

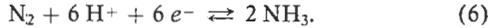
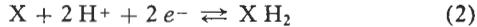
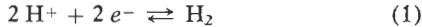
d) L'iodoéthane est un halogénure d'alcoyle primaire ; on peut envisager une $\text{S}_\text{N}2$.

e) Alkylbenzènesulfonates : détergents biodégradables.

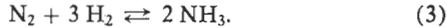
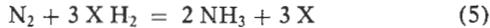
f) Par réactions successives de substitution nucléophile et acidobasique, on obtient un mélange d'amines et d'ammoniums (méthode de HOFFMANN).

II. AZOTE EN BIOLOGIE.

II.1.



Bilan de la réduction de N_2 par X H_2 :



On constate que (6) = (3) + 3 × (1) et (5) = (6) - 3 × (2).

$$\Delta G^{\circ}_5 = \Delta G^{\circ}_3 + 3 \Delta G^{\circ}_1 - 3 \Delta G^{\circ}_2 = \dots$$

$$\dots \Delta G^{\circ}_3 + 3 \times 2 \mathcal{F}(-\varepsilon^{\circ}_1) - 3 \times 2 \mathcal{F}(-\varepsilon^{\circ}_2)$$

$$\Delta G^{\circ}_5 = +140,2 \text{ kJ. mol}^{-1}.$$

II.2.

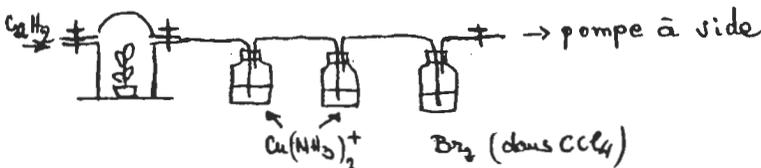
a) La réduction de N_2 par X H_2 est fortement endergonique $\Delta G^{\circ}_5 > 0$ et donc d'un avancement quasi-nul. Il faut lui associer l'hydrolyse de l'ATP exergonique ($\Delta G^{\circ}_4 < 0$) de telle façon que $\Delta G^{\circ}_5 + \lambda \Delta G^{\circ}_4 < 0$.

b) Avec $\lambda = 15$: $140,2 + 15(-34,5) < 0$

$$r = \frac{140,2}{15(34,5)} \approx 0,27.$$

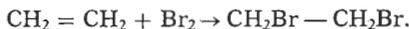
II.3.

a)



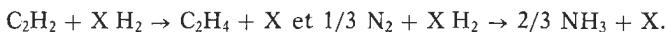
b) Dans le premier flacon, arrêt total de l'acétylène (second flacon sans réaction). Dans le troisième flacon, arrêt d'un insaturé qui ne peut être que l'éthylène, produit de la réaction.

c)



d) Chromatographie en phase gazeuse.

e)



Il réagit 3 fois plus de C_2H_2 que de N_2 .

CINQUIÈME PARTIE

ISOMERISATION PHOTOCHIMIQUE DE L'AZOBENZÈNE.

1. Isomères de même constitution qui ne diffèrent que par la disposition spatiale de leurs atomes.



Nomenclature Z et E, des groupes prioritaires selon CAHN, INGOLD et PRELOG.

2. a)

$$-\frac{dx}{dt} = kx \Rightarrow x = x_0 e^{-kt}.$$

b)

$$x = \frac{99}{100} x_0 \Rightarrow t = -\frac{1}{k} \ln \frac{99}{100} \quad t \simeq 1436 \text{ s} = 23 \text{ min } 56 \text{ s}.$$

3. a)

$$D_0 = \epsilon_{334} \cdot y_0 \cdot d \Rightarrow y_0 = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

b)

$$-\frac{d}{dt} (y_0 - x) = k_1 (y_0 - x) - k_2 x \Rightarrow \frac{dx}{dt} + (k_1 + k_2) x = k_1 y_0.$$

soit :

$$x = \frac{k_1}{k_1 + k_2} y_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2) t}).$$

c) Lorsque $t \rightarrow \infty$:

$$-\frac{d}{dt}(y_0 - x) \underset{t \rightarrow \infty}{=} 0$$

soit :

$$k_1(y_0 - x_\infty) - k_2 x_\infty = 0$$

donc :

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{y_0 - x_\infty}{x_\infty} \quad \frac{k_2}{k_1} \simeq 0,22.$$

d)

$$1 - e^{-(k_1 + k_2)t} = \frac{x}{y_0} \cdot \left(\frac{k_1 + k_2}{k_1} \right) \Rightarrow e^{-k_1(1 + k_2/k_1)t} = \dots$$

$$\dots 1 - \frac{x}{y_0} \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right)$$

soit :

$$k_1 = -\frac{1}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) t} \cdot \ln \left[1 - \frac{x}{y_0} \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) \right]$$

avec :

$$\frac{x}{y_0} = \frac{y_0 - y}{y_0} = 1 - \frac{D}{D_0}$$

$$k_1 = -\frac{1}{\left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) t} \cdot \ln \left[\frac{D}{D_0} \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) - \frac{k_2}{k_1} \right].$$

On calcule k_1 pour chaque valeur de D et t du tableau.

On obtient comme valeur moyenne : $k_1 \simeq 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, soit $k_2 \simeq 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

4. a) $v_0 = k_1 N_A \cdot y_0 \cdot V$

avec :

$$V = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ l} \Rightarrow v_0 \simeq 5,3 \cdot 10^{14} \text{ molécules} \cdot \text{s}^{-1}$$

(cette valeur peut aussi se calculer à partir de la pente initiale de la courbe de disparition de l'azobenzène trans).

4. b)

$$D'_0(313 \text{ nm}) = D_0(334 \text{ nm}) \times \frac{21\,540}{16\,630} = \log \frac{\Phi_o}{\Phi_o - \Phi_a}$$

$$\Phi_a = \Phi_o (1 - 10^{-D'_0})$$

$$\varphi_{t \rightarrow c} = \frac{\nu_0}{\Phi_a} = \frac{5,3 \cdot 10^{14}}{5,40 \cdot 10^{15} (1 - 10^{-0,991})} \quad \varphi_{t \rightarrow c} \simeq 0,11.$$

J. RONAYETTE.

SESSION DE 1988

C.A.P.E.S.

CONCOURS INTERNE
ET CONCOURS D'ACCES
A L'EHELLE DE REMUNERATION DES PROFESSEURS CERTIFIES

Epreuve commune aux options :**PHYSIQUE ET CHIMIE****PHYSIQUE ET ELECTRICITE APPLIQUEE**

(Durée : 4 heures)

Composition à partir du programme**SOLUTION**

I. SOURCES LUMINEUSES

1.1. Dans une ampoule scellée, on a introduit une atmosphère raréfiée d'atomes de mercure. On établit une décharge sous haute tension.

La lumière produite est bleu pâle.

1.2. On utilise la dispersion : phénomène qui provoque la décomposition spatiale d'un faisceau polychromatique. On se sert classiquement d'un prisme ou d'un réseau.

Dans le cas de la lumière produite par la lampe à vapeur de mercure, on obtient un spectre de raies.

1.3. Une radiation monochromatique est caractérisée par une fréquence bien déterminée. L'onde monochromatique est une onde harmonique.

Pour isoler une radiation monochromatique, on peut utiliser un filtre interférentiel. Cependant, une onde n'est jamais parfaitement monochromatique, la raie correspondante n'est pas infiniment fine : la largeur finie est due : à la largeur dite « naturelle », due à la durée finie des trains d'onde, à l'effet Doppler-Fizeau, aux collisions.

1.4. Le zéro d'énergie est choisi au seuil d'ionisation de l'atome de mercure. Toutes les énergies sont inférieures à l'énergie d'ionisation.

Les niveaux d'énergie sont discrets, car seul un certain nombre d'états excités sont possibles ; leurs différences d'énergie avec le niveau fondamental constituent une suite discontinue de valeurs.

Le passage de l'atome d'un état d'énergie à un autre (d'énergie plus faible) peut avoir lieu ; il s'accompagne alors de l'émission d'un photon. La différence d'énergie des niveaux est égale à l'énergie du photon émis :

$$E_n - E_p = h \nu_{np} = \frac{hc}{\lambda_{np}}$$

1.5.

$$\lambda_{np} = \frac{hc}{E_n - E_p} = \frac{1241}{(E_n - E_p) \text{ (eV)}} \text{ (en nm)}$$

$\lambda = 579 \text{ nm}$: *jaune* ; $\lambda = 546 \text{ nm}$: *verte* ; $\lambda = 436 \text{ nm}$; *bleue* ; $\lambda = 405 \text{ nm}$: *violette* ; $\lambda = 409 \text{ nm}$; *violette* sont dans le spectre visible.

$\lambda = 366 \text{ nm}$; $\lambda = 313 \text{ nm}$; $\lambda = 297 \text{ nm}$; $\lambda = 254 \text{ nm}$; $\lambda = 185 \text{ nm}$ sont dans l'ultraviolet.

2.1. Un filament est porté à haute température dans une vapeur raréfiée (ici d'iode). La lumière émise est blanche.

2.2. On obtient un spectre continu.

L'émission obtenue est une émission d'origine thermique ; l'étendue du spectre et la longueur d'onde des radiations les plus intenses sont liées à la température du filament ; pour la lampe à vapeur de mercure, le spectre est caractéristique de l'élément mercure.

2.3. Le spectre obtenu présente une bande d'absorption dans le vert.

2.4. Les photons dont la longueur d'onde correspond à la couleur verte sont absorbés par le permanganate de potassium ; ils correspondent à la différence entre deux niveaux d'énergie du milieu qui absorbe ; cette fois, l'absorption d'un photon se traduit par le passage d'un état à un autre d'énergie plus élevée.

3.1. LASER signifie : Light Amplifier by Stimulated Emission of Radiation, soit amplificateur de lumière par émission stimulée.

3.2. La raie est très fine et cohérente : train d'ondes émis très long ; onde émise proche d'une onde plane (sur la largeur du faisceau). Enfin la lumière est polarisée rectilignement.

3.3. Le faisceau lumineux émis est formé de rayons parallèles. Il est en outre généralement très délié.

3.4. En optique géométrique, on peut, avec un laser, « matérialiser » un rayon lumineux (à cause du parallélisme du faisceau et de sa finesse). En optique physique, on peut obtenir très aisément des phénomènes d'interférence et de diffraction en lumière monochromatique.

II. ONDES STATIONNAIRES

1. On observe deux fuseaux, les extrémités et le milieu de la corde restent immobiles, ce sont les nœuds de vibration. Les points où l'amplitude de vibration est maximale s'appellent les ventres. Dans ce cas, il y a 3 nœuds et 2 ventres.

Cette expérience classique porte le nom d'expérience de MELDE.

2. L'ébranlement ne se propage pas le long de la corde ; celle-ci se déforme sur place en un point donné, l'amplitude est constante. Les points de la corde sont dans le même état vibratoire à un instant donné : tous les points vibrent en phase (ou en opposition de phase).

3. y est l'élongation (en mètres), A l'amplitude maximale (en mètres), k est la norme du vecteur d'onde (en radian par mètre ou en m^{-1}), ω est la pulsation (en radian par seconde ou en s^{-1}), φ est la phase à l'origine (en radians).

$$\omega = 2\pi N; \quad k = 2\pi/\lambda = \omega/c; \quad \lambda = cT = c/N.$$

4. Les points vibrent en phase entre deux nœuds et en opposition de phase de part et d'autre d'un nœud.

5. D'après (1) et (2), on obtient :
 $A \rightarrow \infty$ si $L = n\lambda/2$. En fait, on n'obtient jamais exactement un tel résultat, à cause de l'amortissement.

6. Il y a résonance. Elle s'obtient lorsqu'il y a superposition d'un grand nombre d'ondes incidentes et d'ondes réfléchies.

On parle également de résonance électrique, résonance mécanique, (résonance optique).

7. Le gain est défini par $G = 20 \log (A/a)$ (on parle de « gain en décibels ») ou bien par A/a simplement (on parle dans ce cas souvent de « coefficient d'amplification »).

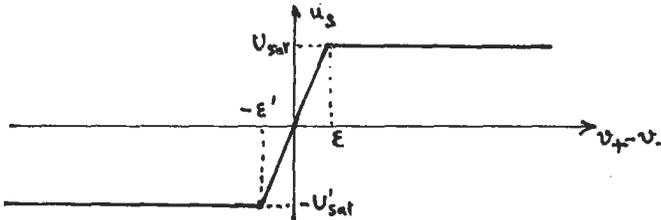
$$8. \quad \sin 2\pi \frac{L}{\lambda} = \frac{a}{A} = 5 \cdot 10^{-2}; \quad \frac{\lambda}{2} = 50 \text{ cm}; \quad \lambda = 1 \text{ m}$$

$$L = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{2\pi} \pm 1 = 1 + 0,008 \text{ m} = 1 \text{ m et } 8 \text{ mm.}$$

III. L'AMPLIFICATEUR OPERATIONNEL (A.O.P.)

1.1. La tension de sortie peut s'exprimer par $u_s = f(v_+ - v_-)$.

1.2. Tant que u_s , tension de sortie, est inférieure en module à la tension de saturation, la caractéristique est linéaire, et la pente est égale à A.



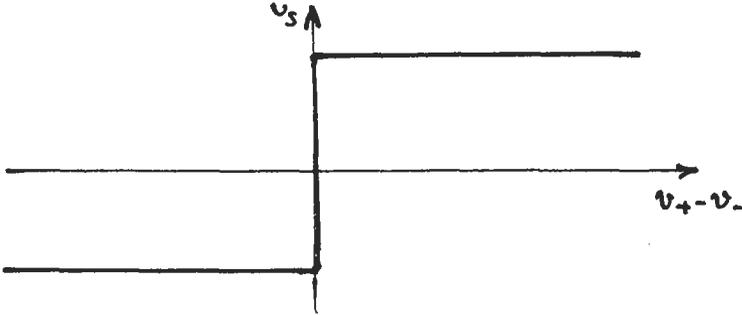
1.3. La partie « amplification linéaire » s'obtient pour $-U'_{sat} \leq u_s \leq U_{sat}$, c'est-à-dire pour $-\epsilon' \leq v_+ - v_- \leq \epsilon$. Pour $v_+ - v_- < -\epsilon'$, on obtient la saturation négative et $u_s = U'_{sat}$; pour $v_+ - v_- > \epsilon$, c'est la saturation positive et $u_s = U_{sat}$.

Ordres de grandeur : U_{sat} et $-U'_{sat}$ sont voisins de la tension d'alimentation de l'A.O.P. soit, le plus souvent : + 15 V et - 15 V.

A est de l'ordre de 10^4 à 10^6 . Pour $A = 10^5$, par exemple, on aurait $\epsilon \sim U_{sat}/A \sim 0,15$ mV. i_+ et i_- sont de l'ordre du microampère, alors que i_s est de l'ordre du milliampère en fonctionnement normal. Ceci montre la nécessité d'une alimentation extérieure.

1.4. On appellera A.O.P. parfait un A.O.P. dont la pente A est considérée comme infinie. A ce moment-là, $\epsilon = 0$ et $v_+ = v_-$,

dans la zone de fonctionnement linéaire. La caractéristique aura l'allure suivante :



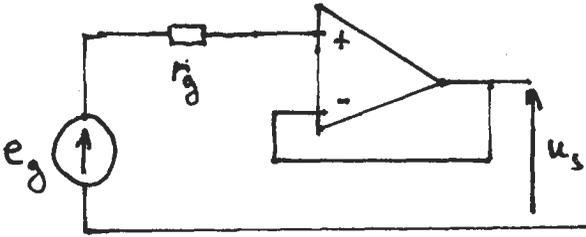
2.1. a) Puisque $i_- = 0$, le courant passant à la fois dans R_2 et R_1 est égal à $u_s/(R_1 + R_2)$. $v_- = R_1 i = R_1 u_s/(R_1 + R_2)$. D'autre part, $v_+ = v_- = u_e$, car l'A.O.P. est supposé parfait et donc on peut écrire : $u_s/u_e = (R_1 + R_2)/R_1$.

2.1. b) On pourra écrire de même $u_s/e_g = (R_1 + R_2)/R_1$, puisque i_+ est négligeable et que la chute de tension dans la résistance r_g , soit $r_g i_+$ est négligeable devant e_g .

2.1. c) Le gain G est défini par : $G(\text{dB}) = 20 \log (u_s/u_e)$. Ici, $G = 20 \log (1 + R_2/R_1) = 20$ si $1 + R_2/R_1 = 10$ soit $R_2 = 9 R_1$. On pourra prendre, par exemple, $R_1 = 10 \text{ k}\Omega$ et $R_2 = 90 \text{ k}\Omega$. Si on prend des valeurs trop faibles pour les résistances, le courant dans celles-ci va être trop grand et le courant de sortie du montage sera plus faible. Cela se traduira donc par une perte de puissance pour l'utilisateur.

2.1. d) Si l'on intervertit les deux bornes d'entrée, on obtiendra un régime instable dans le domaine linéaire. On obtiendra donc une saturation, u_s prenant l'une des valeurs U_{sat} ou $-U'_{\text{sat}}$. On doit donc entrer sur la borne d'entrée positive (non inverseuse). On peut le comprendre de la façon suivante : supposons qu'à partir d'une valeur de la tension u_s , on observe un accroissement de u_s ; alors v_+ , qui est égal à $R_1 u_s/(R_1 + R_2)$ croît également. Donc $v_+ - v_-$ croîtra aussi et entraînera un accroissement de $u_s = A(v_+ - v_-)$. Un accroissement de u_s entraînera un accroissement de u_s : nous sommes dans une situation d'instabilité.

2.1. e) On obtient $G = 0$; c'est le montage suiveur.



L'avantage de ce montage est d'isoler le générateur de son circuit d'utilisation. L'impédance d'entrée est infinie et l'impédance de sortie nulle. On obtient un générateur de tension parfait.

2.2. a) Nous nous trouvons dans le régime linéaire et, l'A.O.P. étant parfait, on pourra écrire $v_+ = v_-$. Et donc $v_- = 0$. Les courants dans R_1 et R_2 sont égaux (puisque $i_- = 0$), ce qui donne : $u_e/R_1 = -u_s/R_2$. D'où $u_s/u_e = -R_2/R_1$. On obtient une amplification avec changement de signe ; c'est le montage amplificateur inverseur.

2.2. b) On peut écrire : $u_e/R_1 = e_g/(R_1 + r_g)$; d'où $u_s/e_g = -R_2/(R_1 + r_g)$. La tension de sortie dépend cette fois de la résistance interne du générateur ; ceci est dû à la résistance d'entrée non infinie (elle vaut R_1) du montage.

3.1. Le gain de ce montage varie avec l'éclairement. Il est très faible dans l'obscurité. Il est plus grand à la lumière. On peut en faire un photomètre ou bien un luxmètre.

3.2. On se servira du résultat de la question 2.2. : $u_s/e_g = -R_2/(R_1 + r)$, où r désigne la résistance de la photorésistance.

En pleine lumière :

$$u_s/e_g = -\frac{4,7 \cdot 10^3}{1,5 \cdot 10^3 + 0,1 \cdot 10^3} = -2,94. \text{ Si } e_g = 1,5 \text{ V,}$$

$$u_s(\text{lumen}) = -4,7 \text{ V.}$$

A l'obscurité,

$$u_s/e_g = -\frac{4,7 \cdot 10^3}{1,5 \cdot 10^3 + 10^6} = -4,7 \cdot 10^{-3}. \text{ Si } e_g = 1,5 \text{ V,}$$

$$u_s(\text{obs}) = -7 \text{ mV.}$$

Si $e_g = 9 \text{ V}$, $u_s(\text{lum}) = -U'_{\text{sat}}$.

3.3.

CAPTEURS	APPAREIL RÉALISÉ
Thermistance	Thermomètre
Jauge de contrainte	Extensomètre
Magnétorésistance	Teslamètre

4.1. a) Avant introduction du voltmètre, nous avons un montage en pont diviseur de tension et : $u_{ab} = \frac{12 \times 10}{110} = 1,09 \text{ V.}$

4.1. b) La résistance du voltmètre est de $15 \text{ k}\Omega = R_v$ sur le calibre $1,5 \text{ V}$. On doit rechercher la résistance équivalente de R_{ab} et de R_v : on obtient : $6 \text{ k}\Omega$. Et par conséquent, $u_{ab} = \frac{12 \times 6}{106} = 0,68 \text{ V.}$

4.1. c) L'écart est très important et l'appareil de mesure perturbe beaucoup la mesure. On doit rechercher une amélioration, en essayant d'augmenter la résistance du voltmètre.

4.2. On obtient $u_{cd} = u_{ab} = 1,09 \text{ V}$. La résistance d'entrée de l'A.O.P. étant presque infinie, il ne perturbe plus la mesure.

IV. REALISATION D'UN SPECTROSCOPE A PRISME

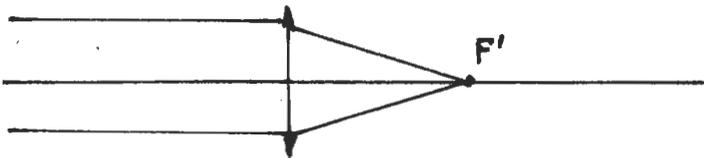
1.1. Une lentille sera qualifiée de *mince* si son épaisseur est faible devant le rayon d'ouverture.

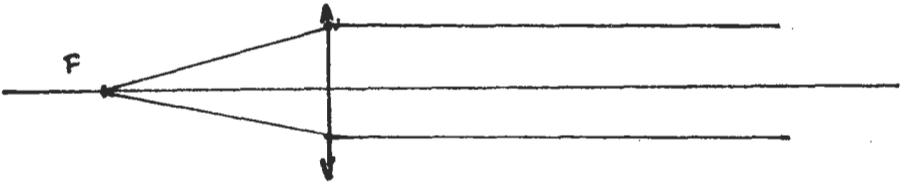
On aura une lentille *convergente* si elle transforme un faisceau de lumière parallèle en un faisceau de lumière convergent en un point. L'axe de symétrie de révolution (qui passe par les centres de courbure des deux faces) est appelé *axe optique* de la lentille.

Le *centre optique* O est le point d'intersection de la lentille avec son axe optique. Un rayon qui se dirige vers le centre optique ressort de la lentille sans être dévié.

Les foyers (principaux) sont les points de l'axe :

* où vient converger la lumière d'un faisceau parallèle à l'axe (*foyer image réel F'*),





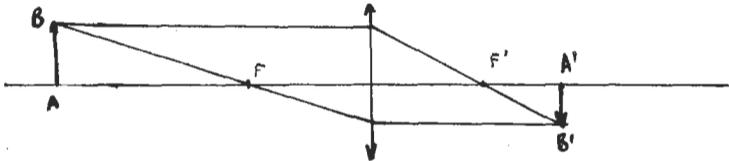
* tel qu'un faisceau issu de F donne après la lentille un faisceau parallèle à l'axe (*foyer objet réel F*).

Les plans perpendiculaires à l'axe qui passent par les foyers s'appellent les plans focaux (image et objet).

$\overline{OF'} = -\overline{FO} = f'$: c'est la *distance focale* (image). Elle est positive pour une lentille convergente. On appelle *vergence* d'une lentille l'inverse de sa distance focale : une lentille de 5 dioptries a une distance focale de 20 cm.

Les images ne sont convenables que si l'on se trouve dans les conditions de l'approximation de GAUSS : rayons toujours proches de l'axe optique et faisant des angles petits avec les normales aux surfaces réfractantes.

1.2. a) * Entre l'infini et le plan focal objet : l'image est réelle (elle peut être recueillie sur un écran), elle est renversée, et située entre le plan focal image et l'infini.

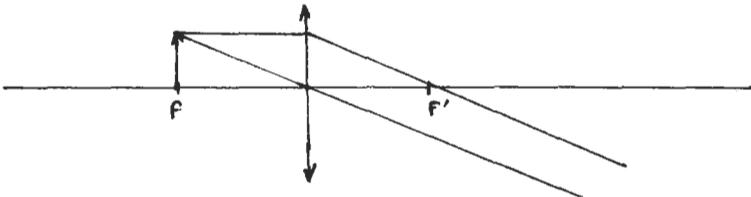


Si $d > 2f'$, l'image est plus petite que l'objet.

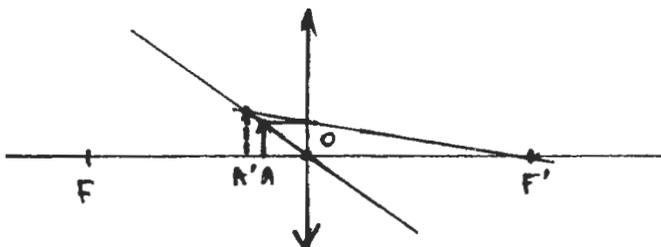
Si $d = f'$, l'image est de même taille que l'objet.

Si $d < 2f'$, l'image est plus grande que l'objet.

* Si AB est dans le plan focal objet, l'image sera rejetée à l'infini.

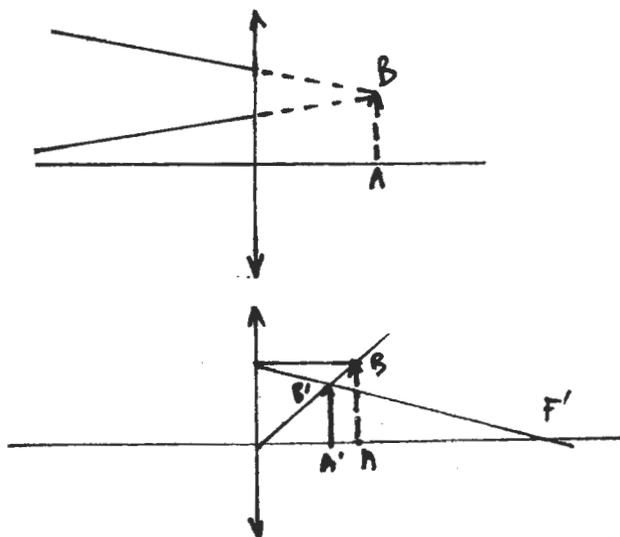


* Si AB est entre le plan focal objet et le plan de la lentille, l'image sera droite, plus grande que l'objet, elle est virtuelle (le faisceau issu de la lentille semble provenir de l'endroit où est placée l'image ; on ne peut pas la recueillir sur un écran, mais on peut utiliser le faisceau qui en vient).



1.2. b) Un objet sera dit virtuel si on intercepte le faisceau qui converge vers cet objet, avant que celui-ci ne se forme. On obtient donc un objet virtuel pour la lentille L en réalisant une image réelle à l'aide d'une autre lentille convergente et en plaçant L devant cette image.

Dans le cas d'un objet virtuel, l'image sera réelle, droite et plus petite que l'objet. Elle sera située entre le centre optique et le foyer image.



1.2. c) L'orientation est généralement celle indiquée sur la figure : l'axe est orienté dans le sens de propagation de la lumière.

Les relations qui donnent la position et la taille de l'image connaissant les caractéristiques de l'objet sont données ci-après : ce sont les relations de conjugaison.

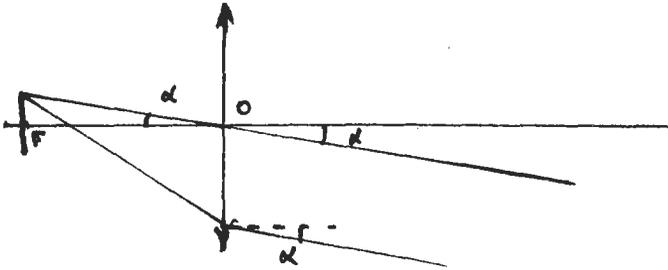


$$\frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{f'}$$

$$\frac{1}{p'} - \frac{1}{p} = \frac{1}{f'}$$

1.3. a) Avec une fente infiniment fine, on obtient à la sortie de la lentille un faisceau de lumière parallèle de largeur égale à la largeur de la partie utile de la lentille. Le faisceau aura donc un rayon égal à 1 cm, sa « largeur » sera de 2 cm.

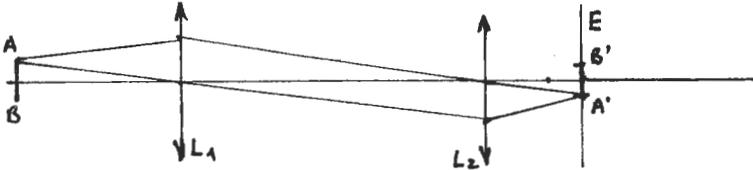
1.3. b)



Les extrémités de la zone éclairée correspondront à des rayons issus des bords de la fente. Ceux-ci feront avec l'axe un angle : $\alpha = 0,5/100 = 5 \cdot 10^{-3}$ rd. L'élargissement que l'on peut observer à 1 m est donc : $\alpha l = 5 \cdot 10^{-3} \times 100 = 0,5$ cm de chaque côté. Au total, la largeur de la tache sera donc : $2 + (2 \times 0,5) = 3$ cm.

1.4. a) L'objet AB est infiniment fin et de longueur $AB = 1$ cm. On observe une image correspondant à un objet à l'infini. L'image A'B' est infiniment fine. Sa longueur est égale à 0,5 cm (les rayons extrêmes ont une inclinaison θ telle que :

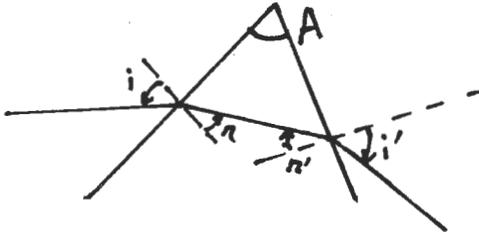
$$2\theta = AB/f'_1 = A'B'/f'_2).$$



1.4. b) Si l'objet est de largeur 1 mm, on pourra dire que le grandissement est le même pour le système constitué par L_1 et L_2 dans le sens de la longueur et dans le sens de la largeur de la fente, celui-ci est égal à $1/2$ et donc l'image sera une fente de largeur 0,5 mm.

Le rayon d'ouverture n'a pas d'importance *a priori*. Cependant, si celui-ci est trop grand, on se trouvera hors des conditions de l'approximation de GAUSS et si celui-ci est trop petit, la luminosité des images sera faible.

2.1. Le prisme sera utilisé, les deux faces servant à la réfraction faisant entre elles un angle égal A . L'indice sera égal à n pour la longueur d'onde utilisée dans l'expérience.



$$2.2. \sin i = n \sin r; \quad \sin i' = n \sin r'; \quad A = r + r'; \\ D = i + i' - A.$$

2.3. On se trouve dans le cas du minimum de déviation : le rayon incident étant fixe, la rotation du prisme provoquera une diminution de la déviation, suivie de son augmentation. Dans ce cas, il est facile de déterminer l'indice du prisme connaissant l'angle de déviation (on effectue classiquement la mesure à l'aide d'un goniomètre). $r = r' = A/2$; $i = i' = (D_0 + A)/2$; d'où :

$$n = \frac{\sin \frac{D_0 + A}{2}}{\sin \frac{A}{2}}.$$

3.1. Les résultats sont exactement ceux de la question IV.1.3. : on observe sur l'écran l'image de la fente. Le prisme n'a servi qu'à courber les rayons, tous de la même quantité. Le faisceau de lumière parallèle avant le prisme restera un faisceau de lumière parallèle après le prisme.

3.2. Deux méthodes de résolution :

a) calcul différentiel :

On différencie les formules du prisme, pour obtenir di' , angle entre les deux rayons obtenus par réfraction à travers le prisme, en fonction de dn , variation d'indice entre les deux longueurs d'ondes du doublet du sodium.

$$r \sim r' \sim A/2 = 30^\circ.$$

$$dr + dr' = 0; \quad (1)$$

$$0 = \sin r \, dn + n \cos r \, dr \quad (2)$$

(en effet i est le même pour les deux radiations)

$$\cos i' \, di' = \sin r' \, dn + n \cos r' \, dr' \quad (3)$$

et :

$$\sin r \sim \sin r' \sim 1/2 \quad \cos r \sim \cos r' \sim \sqrt{3}/2.$$

D'après (2), $dr = -dn/n\sqrt{3}$; d'après (1), $dr' = +dn/n\sqrt{3}$.
Et d'après (3), $di' = dn/\cos i' \cdot \sin i' = n \sin A/2 = n/2 = 0,8266$
et donc $\cos i' = 0,5828$.

$$dn = (dn/d\lambda) \Delta\lambda = -0,247 \cdot 10^{-3}. \text{ D'où : } di' = -4,6 \cdot 10^{-4} \text{ rd.}$$

Dans le plan de l'écran, les deux raies seront séparées par $f'_2 di' = 23,4 \mu\text{m}$. Ceci est difficilement observable.

b) calcul entièrement numérique :

On calcule les deux indices du verre du prisme pour les deux radiations considérées. Puis on calcule les deux angles r_1 et r_2 pour les deux radiations, puis r'_1 et r'_2 , puis i'_1 et i'_2 .

Le calcul s'effectue très aisément avec une calculatrice de poche. Le résultat obtenu : $di' = 4 \cdot 10^{-4}$ rd, est compatible avec le précédent, compte tenu des erreurs possibles d' arrondi.

Si la fente possède maintenant une largeur finie, les deux raies obtenues sur l'écran seront impossibles à discerner, leur distance étant très inférieure à leur largeur.

3.3. De toute façon, le pouvoir de résolution du prisme est limité par la *diffraction* et ceci quelle que soit la largeur de la fente source. $R = l \, dn/d\lambda$ où l désigne la largeur de la base du prisme utilisé.

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \text{ pouvoir de résolution du prisme.}$$

SESSION DE 1988

Concours Général

COMPOSITION DE SCIENCES PHYSIQUES

(Classes terminales C, D et E)

(Durée : 5 heures)

SOLUTIONLA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
(RMN)

I. MOMENT MAGNÉTIQUE

1°

$$\mathbf{F}_{BC} = i \mathbf{BC} \wedge \mathbf{B}_0 = -i a B_0 \mathbf{u}_y.$$

2°

$$\mathbf{F}_{AB} = i \mathbf{AB} \wedge \mathbf{B}_0 = i b B_0 \cos \vartheta \mathbf{u}_z; \mathbf{F}_{DA} = i \mathbf{DA} \wedge \mathbf{B}_0 = -\mathbf{F}_{BC};$$

$$\mathbf{F}_{CD} = i \mathbf{CD} \wedge \mathbf{B}_0 = -\mathbf{F}_{AB}; \Sigma \mathbf{F} = \mathbf{0}.$$

Le cadre est donc soumis à un couple de forces dont le moment est donné par $\vec{\Gamma} = \mathbf{AB} \wedge \mathbf{F}_{BC} = -i ab B_0 \sin \vartheta \mathbf{u}_z$:

$$\vec{\Gamma} = -i S B_0 \sin \vartheta \mathbf{u}_z, \|\vec{\Gamma}\| = i S B_0 \sin \vartheta.$$

3° L'expression $\vec{\Gamma} = \mathbf{AB} \wedge \mathbf{F}$ est indépendante du centre de réduction du système de forces : $\vec{\mathcal{M}} = i S \mathbf{n}$; $\vec{\Gamma} = \vec{\mathcal{M}} \wedge \mathbf{B}_0$.

4° $\Gamma_{\Delta} = -i S B_0 \sin \vartheta$. Les positions d'équilibre du cadre sont celles pour lesquelles $\Gamma_{\Delta} = 0$

$$\Rightarrow \sin \vartheta = 0 \Rightarrow \begin{cases} \vartheta = 0 \text{ équilibre stable} \\ \vartheta = \pi \text{ équilibre instable.} \end{cases} \quad \text{Le flux d'induction à tra-}$$

vers le cadre est donné par $\phi = \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{n} S = B_0 S \cos \vartheta$. La position d'équilibre stable est celle pour laquelle le flux d'induction est maximal.

$$5^\circ \quad dW = \Gamma_\Delta d\theta = -i S B_0 \sin \theta d\theta \Rightarrow$$

$$W = \int_{\theta_1}^{\theta_2} dW = i S B_0 (\cos \theta_2 - \cos \theta_1) = i (\phi_2 - \phi_1)$$

$\vec{\Gamma} \cdot \vec{\omega}$ représente la puissance du couple de forces électromagnétiques.

II. MOUVEMENTS DE PRÉCESSION

$$1^\circ \quad \mathbf{f}_m = q \mathbf{v} \wedge \mathbf{B} = m \mathbf{a} \quad (\text{le poids est négligé})$$

$$\Rightarrow \quad \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{q}{m} \mathbf{v} \wedge \mathbf{B}.$$

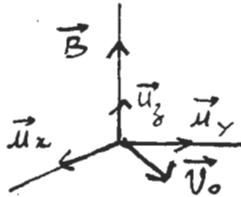
Le théorème de l'énergie cinétique donne : $\frac{dE_C}{dt} = \mathbf{f}_m \cdot \mathbf{v} = 0$;

$E_C = \text{cte} = \frac{1}{2} m v^2 \Rightarrow v = \text{cte}$. Un champ magnétique indépendant du temps n'accélère pas une particule chargée.

2°

$$a) \quad \mathbf{B} = B \mathbf{u}_z; \quad v = \text{cte} = v_0; \quad \mathbf{a} = \frac{q}{m} \mathbf{v} \wedge \mathbf{B} \Rightarrow \ddot{z} = 0;$$

$\dot{z} = 0; \quad z = 0$. La trajectoire de la particule est plane perpendiculaire à \mathbf{B} .



$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_T + \mathbf{a}_N \quad \text{avec} \quad a_T = \frac{dV}{dt} = 0; \quad a_N = a \quad \text{soit :}$$

$$\frac{v^2}{R} = \frac{q v B}{m} \Rightarrow R = \frac{m v_0}{q B}.$$

Le mouvement de la particule est circulaire uniforme.

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{q}{m} \mathbf{v} \wedge \mathbf{B} = -\frac{q}{m} \mathbf{B} \wedge \mathbf{v} = \vec{\omega}_0 \wedge \mathbf{v}.$$

Le vecteur vitesse \mathbf{v} tangent à la trajectoire précesse donc dans un plan perpendiculaire à \mathbf{B} avec la vitesse angulaire

$$\vec{\omega}_0 = -\frac{q}{m} \mathbf{B} :$$

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma \mathbf{B}$$

$\gamma > 0$, \mathbf{v} précesse dans le sens \mathbf{u}_y , \mathbf{u}_x ; $\gamma < 0$, \mathbf{v} précesse dans le sens contraire.

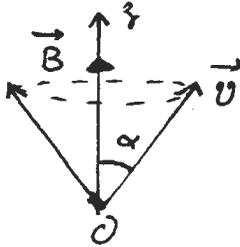
b) $v = v_0 = \text{cte}$, $v_{//} = \frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{B}}{B}$ et $\frac{dv}{dt} = \vec{\omega}_0 \wedge \mathbf{B}$ avec

$$\vec{\omega}_0 = -\frac{q}{m} \mathbf{B}; \quad \frac{dv_{//}}{dt} = 0; \quad v_{//} = \text{cte} = v_{0//} \text{ soit } v \cos \alpha = v_0 \cos \alpha_0,$$

or, $v = v_0 \Rightarrow \cos \alpha = \cos \alpha_0 \Rightarrow \alpha = \alpha_0.$

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_{//} + \mathbf{v}_\perp \quad \text{avec} \quad \frac{d\mathbf{v}_{//}}{dt} = \mathbf{0} \Rightarrow \frac{d\mathbf{v}_\perp}{dt} = \vec{\omega}_0 \wedge \mathbf{v}_\perp; \quad \mathbf{v}_\perp \text{ pré-}$$

cesse donc à vitesse constante $\vec{\omega}_0 = -\gamma \mathbf{B}$ autour de Oz .



Le vecteur vitesse \mathbf{v} de module constant v_0 décrit un cône de révolution d'axe Oz , de demi-angle au sommet α avec la vitesse angulaire constante $\vec{\omega}_0 = -\gamma \mathbf{B}$.

c) $\mathbf{f}_m + \mathbf{f} = m \mathbf{a} \Rightarrow m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q \mathbf{v} \wedge \mathbf{B} - \frac{m \mathbf{v}}{\tau} \Rightarrow \dots$

$$\dots \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{q}{m} \mathbf{v} \wedge \mathbf{B} - \frac{\mathbf{v}}{\tau}$$

$$\mathbf{v} \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (v^2) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (v^2) = \dots$$

$$\dots v \frac{dv}{dt} = -\frac{v^2}{\tau} \Rightarrow \frac{dv}{dt} = -\frac{v}{\tau} \Rightarrow \dots$$

$$\boxed{v = v_0 e^{-t/\tau}}$$

τ constante de temps de décroissance du module de la vitesse.

$$\mathbf{B} \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\mathbf{B} \cdot \frac{\mathbf{v}}{\tau} = \frac{d}{dt} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{v}) \Rightarrow \mathbf{B} \cdot \mathbf{v} = (\mathbf{B} \cdot \mathbf{v}_0) e^{-t/\tau}$$

$$B v \cos \alpha = B v_0 \cos \alpha_0 e^{-t/\tau} \text{ or } v = v_0 e^{-t/\tau} \Rightarrow \cos \alpha = \cos \alpha_0$$

$$\boxed{\alpha = \alpha_0}$$

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_{//} + \mathbf{v}_{\perp}; \quad \mathbf{v}_{//} = v \cos \alpha_0 = v_0 e^{-t/\tau} \cos \alpha_0 = v_{0//} e^{-t/\tau};$$

$$v_{\perp} = v \sin \alpha_0 = v_{0\perp} e^{-t/\tau}$$

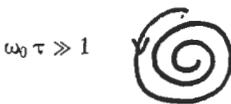
$$\frac{d\mathbf{v}_{\perp}}{dt} = \vec{\omega}_0 \wedge \mathbf{v}_{\perp} - \frac{\mathbf{v}_{\perp}}{\tau} \text{ avec } \vec{\omega}_0 = -\gamma \mathbf{B}. \text{ Si } \mathbf{v}_{\perp} = v_{\perp} \mathbf{u} :$$

$$\frac{dv_{\perp}}{dt} \mathbf{u} + v_{\perp} \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \vec{\omega}_0 \wedge \mathbf{v}_{\perp} - \frac{\mathbf{v}_{\perp}}{\tau};$$

$$\frac{dv_{\perp}}{dt} = -\frac{v_{\perp}}{\tau} \Rightarrow -\frac{v_{\perp}}{\tau} + v_{\perp} \frac{d\mathbf{u}}{dt} = v_{\perp} \vec{\omega}_0 \wedge \mathbf{u} - \frac{v_{\perp}}{\tau}$$

$$\text{d'où : } \boxed{\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \vec{\omega}_0 \wedge \mathbf{u}}$$

\mathbf{u} précesse à la vitesse constante $\vec{\omega}_0 = -\gamma \mathbf{B}$ autour de \mathbf{B} . L'extrémité de la composante \mathbf{v}_{\perp} décrit une spirale logarithmique à vitesse angulaire constante $\vec{\omega}_0 = -\gamma \mathbf{B}$.



\mathbf{v} dont le module $v = v_0 e^{-t/\tau}$ décroît exponentiellement, décrit un cône de révolution d'axe \mathbf{B} de demi-angle au sommet α_0 à vitesse angulaire constante $\vec{\omega}_0 = -\gamma \mathbf{B}$.

$$3^\circ \quad a) \quad \frac{d\vec{\mathcal{N}}}{dt} = \gamma' \vec{\mathcal{N}} \wedge \mathbf{B}_0 = -\gamma' \mathbf{B}_0 \wedge \vec{\mathcal{N}} \text{ analogue à}$$

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\gamma \mathbf{B} \wedge \mathbf{v}. \quad \gamma' \text{ est homogène à } \frac{q}{m}; \quad \gamma' \text{ s'exprime en C kg}^{-1}.$$

$$b) \quad \frac{d\vec{\mathcal{N}}}{dt} = \vec{\omega}'_0 \wedge \vec{\mathcal{N}} \quad \text{avec} \quad \vec{\omega}'_0 = -\gamma' \mathbf{B}_0; \quad \vec{\mathcal{N}} \text{ précesse}$$

comme \mathbf{v} autour de \mathbf{B}_0 avec la vitesse angulaire $\vec{\omega}'_0 = -\gamma' \mathbf{B}_0$.

Application numérique :

proton : $\omega'_0 = 2,67 \cdot 10^8 \text{ rad}^{-1}$; $N'_0 = 4,25 \cdot 10^7 \text{ Hz}$;

$\lambda = 7,06 \text{ m}$ ondes radio

électron : $\omega'_0 = 1,77 \cdot 10^{11} \text{ rad}^{-1}$; $N'_0 = 2,82 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$;

$\lambda = 1,06 \text{ cm}$ ondes centimétriques.

$$4^\circ \quad a) \quad \text{Si } \mathbf{B}_0 = \mathbf{0} \Rightarrow \Sigma \vec{\mathcal{N}} = \mathbf{0} \text{ (agitation thermique)} \quad \vec{\mathcal{N}}_0 = \mathbf{0}.$$

$$b) \quad \frac{d\vec{\mathcal{N}}_{//}}{dt} = \frac{(\vec{\mathcal{N}}_0 - \vec{\mathcal{N}}_{//})}{T_1} \Rightarrow \frac{d\mathcal{N}_{//}}{dt} + \frac{\mathcal{N}_{//}}{T_1} = \frac{\mathcal{N}_0}{T_1} \Rightarrow$$

$$\boxed{\mathcal{N}_{//} = \mathcal{N}_0 (1 - e^{-t/T_1} + \mathcal{N}_{0//} e^{-t/T_1})}$$

$\vec{\mathcal{N}}_{//}$ varie exponentiellement de $\vec{\mathcal{N}}_{0//}$ à $\vec{\mathcal{N}}_0$ avec une constante de temps T_1 :

$$\frac{d\vec{\mathcal{N}}}{dt} = \gamma' \vec{\mathcal{N}}_1 \wedge \mathbf{B}_0 - \frac{\vec{\mathcal{N}}_1}{T_2} = \vec{\omega}'_0 \wedge \vec{\mathcal{N}}_1 - \frac{\vec{\mathcal{N}}_1}{T_2} \text{ analogue}$$

$$\text{à } \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \vec{\omega}_0 \wedge \mathbf{v} - \frac{\mathbf{v}}{\tau} \Rightarrow$$

$$\boxed{\mathcal{N}_1 = \mathcal{N}_{01} e^{-t/T_2}}$$

L'extrémité de $\vec{\mathcal{M}}_1$ décrit une spirale logarithmique avec la vitesse angulaire constante $\vec{\omega}'_0 = -\gamma' \mathbf{B}_0$. L'extrémité de $\vec{\mathcal{M}}$ décrit autour de \mathbf{B}_0 avec la vitesse $\vec{\omega}'_0$ la courbe ci-après. Après quelques T_1 ou T_2 , les composantes $\vec{\mathcal{M}}_{//}$ et $\vec{\mathcal{M}}_1$ atteignent leur valeur à l'équilibre.



$$\vec{\Gamma}_1 = \vec{\mathcal{M}}_1 \wedge \mathbf{B}_0 \text{ et la puissance dissipée est } p = \vec{\Gamma}_1 \cdot \vec{\omega}'_0 = 0.$$

La relaxation transversale n'absorbe pas d'énergie (perte de cohérence de phase).

III. RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

1° Le champ tournant \mathbf{B}_1 peut être produit par superposition de deux champs perpendiculaires, sinusoïdaux, de même amplitude, de même pulsation et en quadrature.

2° a) En régime forcé $\vec{\mathcal{M}}_{//} = \vec{\mathcal{M}}_0$. Dans le plan perpendiculaire à \mathbf{B}_0 , la relation (3) devient :

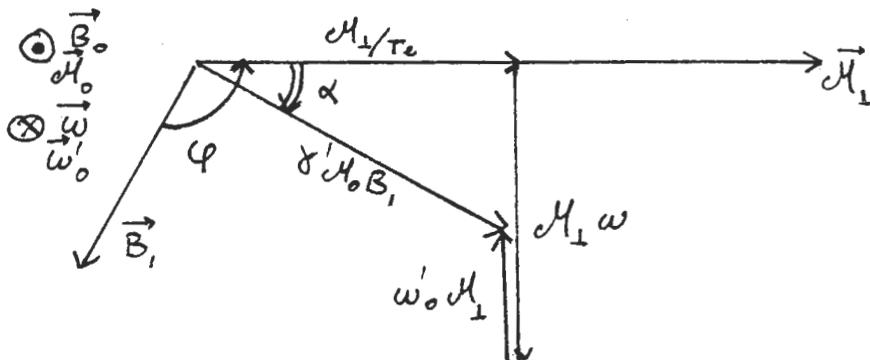
$$\frac{d\vec{\mathcal{M}}_1}{dt} = \gamma' \vec{\mathcal{M}}_0 \wedge \mathbf{B}_1 + \gamma' \vec{\mathcal{M}}_1 \wedge \mathbf{B}_0 - \frac{\vec{\mathcal{M}}_1}{T_2}$$

ou :

$$\begin{aligned} \frac{\vec{\mathcal{M}}_1}{T_2} + \frac{d\vec{\mathcal{M}}_1}{dt} + \gamma' \mathbf{B}_0 \wedge \vec{\mathcal{M}}_1 &= \gamma' \vec{\mathcal{M}}_0 \wedge \mathbf{B}_1 \\ \frac{\vec{\mathcal{M}}_1}{T_2} + \frac{d\vec{\mathcal{M}}_1}{dt} + \vec{\mathcal{M}}_1 \wedge \vec{\omega}'_0 &= \gamma' \vec{\mathcal{M}}_0 \wedge \mathbf{B}_1; \quad \vec{\mathcal{M}}_0 \cdot \mathbf{B}_0 > 0 \end{aligned}$$

$\frac{d\vec{\mathcal{M}}_1}{dt}$ de module $\mathcal{N}_1 \omega$ est en quadrature avance sur $\vec{\mathcal{M}}_1$.

Il y a analogie avec la construction de Fresnel pour un circuit RLC par exemple.



$$\mathcal{N}_1^2 \left[\frac{1}{T_2^2} + (\omega - \omega'_0)^2 \right] = \gamma'^2 \mathcal{N}_0^2 B_1^2$$

$$\mathcal{N}_1 = \frac{\gamma' \mathcal{N}_0 B_1 T_2}{\sqrt{1 + (\omega - \omega'_0)^2 T_2^2}}$$

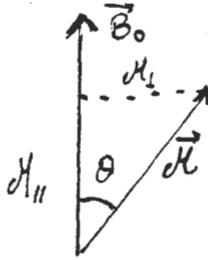
$$b) \varphi = \frac{\pi}{2} - \alpha; \quad \text{tg } \varphi = \text{cotg } \alpha :$$

$$\text{tg } \varphi = \frac{1}{T_2 (\omega'_0 - \omega)}$$

$$\sin \varphi = \cos \alpha = \frac{\mathcal{N}_1}{\gamma' \mathcal{N}_0 B_1 T_2}$$

$$\sin \varphi = \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega - \omega'_0)^2 T_2^2}}$$

c) Il y a résonance pour \mathfrak{N}_\perp pour $\omega = \omega'_0$ résultat prévisible *a priori* : $\sin \varphi = 1$, $\varphi = \frac{\pi}{2}$, $\mathfrak{N}_{\perp \max} = \gamma' \mathfrak{N}_0 B_1 T_2$.



$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{\mathfrak{N}_\perp}{\mathfrak{N}_{//}} = \frac{\mathfrak{N}_0 \gamma' B_1 T_2}{\mathfrak{N}_0} \quad \boxed{\operatorname{tg} \vartheta = \gamma' B_1 T_2}$$

d) La puissance volumique $\mathfrak{F}(\omega)$ absorbée par l'échantillon est : $\mathfrak{F}(\omega) = \vec{\Gamma} \cdot \vec{\omega}$ avec :

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mathfrak{N}} \wedge (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1) = (\vec{\mathfrak{N}}_0 + \vec{\mathfrak{N}}_\perp) \wedge (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1)$$

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mathfrak{N}}_0 \wedge \mathbf{B}_0 + \vec{\mathfrak{N}}_0 \wedge \mathbf{B}_1 + \vec{\mathfrak{N}}_\perp \wedge \mathbf{B}_0 + \vec{\mathfrak{N}}_\perp \wedge \mathbf{B}_1.$$

Or :

$$\vec{\omega} // \text{à } \mathbf{B}_0 \text{ et } \vec{\mathfrak{N}}_0 \quad \mathfrak{F}(\omega) = (\vec{\mathfrak{N}}_\perp \wedge \mathbf{B}_1) \cdot \vec{\omega} \Rightarrow \mathfrak{F}(\omega) = \mathfrak{N}_\perp B_1 \omega \sin \varphi.$$

$$\boxed{\mathfrak{F}(\omega) = \frac{\gamma' \mathfrak{N}_0 B_1^2 T_2 \omega}{1 + (\omega - \omega'_0)^2 T_2^2}}$$

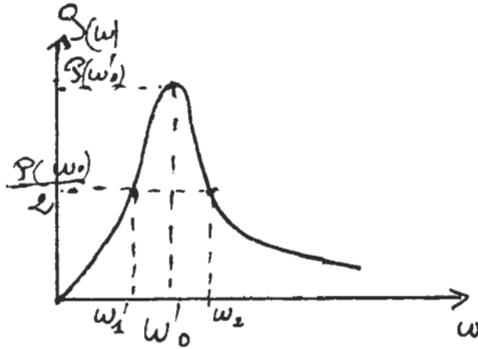
e) $\omega'_0 T_2 \gg 1$ amortissement faible de la composante $\vec{\mathfrak{N}}_\perp$:

$$\frac{d \mathfrak{F}(\omega)}{d \omega} \geq 0 \quad \text{si} \quad 1 + T_2^2 (\omega_0'^2 - \omega^2) \geq 0 \Rightarrow \omega \leq \sqrt{\omega_0'^2 + \frac{1}{T_2^2}}$$

$\mathfrak{F}(\omega)$ est maximale pour $\omega \approx \omega'_0$ ($\omega'_0 T_2 \gg 1$).

$$\mathfrak{F}(\omega'_0) = \gamma' \mathfrak{N}_0 B_1^2 T_2 \omega'_0 = A \omega'_0 \quad \text{avec} \quad A = \gamma' \mathfrak{N}_0 B_1^2 T_2.$$

$$\mathfrak{F}(\omega_1) = \mathfrak{F}(\omega_2) = \frac{\mathfrak{F}(\omega'_0)}{2} \Rightarrow \frac{A \omega}{1 + T_2^2 (\omega - \omega'_0)^2} = \frac{A \omega'_0}{2}$$



On pose :

$$x = \frac{\omega}{\omega'_0} \text{ et } u = \omega'_0 T_2 \Rightarrow u^2 x^2 - 2x(1 + u^2) + 1 + u^2 = 0$$

$$\Delta' = 1 + u^2 \approx u^2$$

$$x = \frac{1}{u^2} (1 + u^2 \pm u) \approx 1 \pm \frac{1}{u} \Rightarrow \boxed{\omega_1 = \omega'_0 - \frac{1}{T_2}}$$

et

$$\boxed{\omega_2 = \omega'_0 + \frac{1}{T_2}}$$

d'où :

$$\boxed{\Delta\omega T_2 = 1} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta\omega : \text{ordre de grandeur de la bande} \\ \text{passante,} \\ T_2 : \text{ordre de grandeur de la durée} \\ \text{du signal.} \end{array} \right.$$

Le produit de ces deux grandeurs est égal à 1. Il s'agit d'un résultat très général et d'une extrême importance (télécommunications par exemple).

L'énergie absorbée est dissipée en chaleur dans le réseau.

$$3^\circ \text{ a) } \mathbf{B}_2 = \mu_0 n i \mathbf{u}_x = \mu_0 n I_m \cos \omega t \mathbf{u}_x \quad \mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{u}_z$$

$$\mathbf{B}_1 = B_1 \cos \omega t \mathbf{u}_x + B_1 \sin(-\omega t) \mathbf{u}_y \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{B}_2 = \mathbf{B}_1 + \mathbf{B}'_1 = \\ 2 B_1 \cos \omega t \mathbf{u}_x \end{array} \right.$$

$$\mathbf{B}'_1 = B_1 \cos \omega t \mathbf{u}_x + B_1 \sin \omega t \mathbf{u}_y$$

$$B_1 = \frac{\mu_0 n I_m}{2}; \mathbf{B}_1 \text{ et } \mathbf{B}'_1 \text{ tournent en sens contraires}$$

à la même vitesse angulaire ω .

b) \mathbf{B}'_1 , tournant dans le sens contraire à celui de la précession libre donnerait une puissance absorbée :

$$\mathfrak{P}'(\omega) = \frac{\gamma' \mathfrak{N}_0 B_1^2 T_2 \omega}{1 + T_2^2 (\omega + \omega'_0)^2}. \text{ Pour } \omega \approx \omega'_0 :$$

$$\mathfrak{P}'(\omega'_0) = \frac{\gamma' \mathfrak{N}_0 B_1^2}{4 \omega'_0 T_2} \text{ est négligeable devant } \mathfrak{P}(\omega'_0). \text{ Seul, le}$$

champ \mathbf{B}_1 tournant dans le sens de la précession libre donne le phénomène de résonance.

c) Le flux d'induction à travers la bobine réceptrice comportant N spires de surface S est :

$$\phi = N S \mathbf{B}' \cdot \mathbf{u}_y = K \mu_0 N S \overrightarrow{\mathfrak{N}}_1 \cdot \mathbf{u}_y$$

avec, à la résonance :

$$\begin{aligned} (\overrightarrow{\mathfrak{N}}_1, \mathbf{u}_y) &= \omega'_0 t + \psi \quad \text{ct} \quad \mathfrak{N}_1(\omega'_0) = \gamma' B_1 \mathfrak{N}_0 T_2 \\ \phi &= K \mu_0 N S \mathfrak{N}_1(\omega'_0) \cos(\omega'_0 t + \psi). \end{aligned}$$

$$\text{La f.é.m. induite dans la bobine est : } e = - \frac{d\phi}{dt},$$

$$e = K \mu_0 \omega'_0 N S \mathfrak{N}_1(\omega'_0) \sin(\omega'_0 t + \psi)$$

$$e = E_m \sin(\omega'_0 t + \psi)$$

avec :

$$E_m = K \mu_0 \omega'_0 N S \gamma' \mathfrak{N}_0 B_1 T_2.$$

$$\text{Le facteur de qualité du circuit est : } Q = \frac{1}{RC \omega'_0},$$

$$\underline{u}_c = \underline{e} \frac{j/C\omega}{R + j(L\omega - 1/C\omega)}. \quad \text{A la résonance } LC\omega'^2 = 1$$

$$\underline{u}_c = \underline{e} \frac{j}{RC \omega'_0}.$$

$$U_{c \max} = \frac{E_m}{RC\omega'_0} = Q E_m.$$

$$U_{c \max} = Q K \mu_0 \omega'_0 N S \gamma' \otimes \kappa_0 B_1 T_2.$$

IV. APPLICATION A LA CHIMIE ORGANIQUE

1° a) H_3C-I : mono-iodométhane ; H_3C-O-H : méthanol.

L'oxygène est plus électronégatif que l'iode. La liaison $C-O$ est plus polarisée que la liaison $C-I$. L'effet d'écran électronique est donc moins important pour les hydrogènes du groupement CH_3 dans le méthanol que dans le mono-iodométhane.

b)

$$O \Rightarrow Z = 18,2\% \quad H \Rightarrow Y = 13,6\% \quad C \Rightarrow X = 68,2\%.$$

$$C_x H_y O_z : \frac{12x}{X} = \frac{y}{Y} = \frac{16z}{Z} = \frac{M}{100} \quad M = 88 \text{ g mol}^{-1}$$

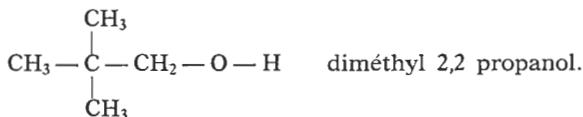
$x = 5, y = 12, z = 1 \Rightarrow C_5H_{12}O$ est la formule brute du composé.

Le premier isomère est un alcool primaire.

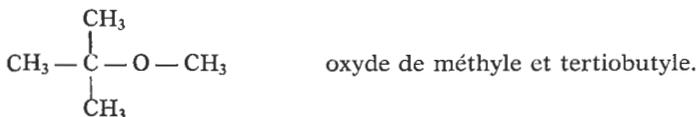
Le spectre A de la fig. 5 montre de droite à gauche un signal concernant 9 atomes d'hydrogène équivalents, puis celui d'un groupement méthylène CH_2 et enfin un pic plus déplacé concernant un atome H.

Le spectre B ne montre que deux signaux dans le rapport 3/1 ; le premier pic concerne 9 H équivalents, le suivant est celui des 3 H équivalents d'un groupement méthyle.

Le spectre A est celui de l'alcool primaire :

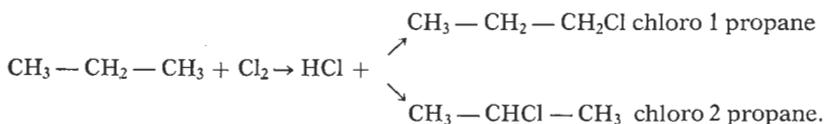


Le spectre B est celui de l'isomère éther oxyde :



- 2° L'analyse du spectre de l'éthanol donne de droite à gauche :
- un triplet du groupement méthyle ; les hydrogènes adjacents sont ceux de CH_2 : $n = 2 \Rightarrow 2 + 1 = 3$ composantes ;
 - un quadruplet du groupement méthylène CH_2 ; 3 atomes d'hydrogène de CH_3 adjacents : $n = 3 \Rightarrow 3 + 1 = 4$ composantes ;
 - le singulet du groupement hydroxyle (pas d'atome d'H adjacent : $n = 0 \Rightarrow 1$ composante). L'oxygène étant plus électro-négatif que le carbone, l'effet d'écran est moins marqué pour cet hydrogène. Le déplacement chimique par rapport au TMS augmente lorsqu'on passe de CH_3 à OH.

La monochloration du propane donne deux isomères :



Le spectre RMN du chloro 1 propane doit comporter trois signaux. Le chlore étant plus électro-négatif que le carbone, l'effet d'écran électronique sera moins marqué pour les protons de CH_2Cl que pour ceux de CH_2 et CH_3 .

De gauche à droite, on doit rencontrer :

- un signal d'aire totale 3 comportant 3 composantes (triplet),
- un signal d'aire totale 2 comportant 6 composantes (5 + 1),
- un signal d'aire totale 2 comportant 3 composantes.

Le spectre B répond à cette description.

Le spectre RMN du chloro 2 propane ne doit comporter que deux signaux :

- un doublet de surface totale 6 ; signal donné par les six H : deux groupements méthyle équivalents adjacents à un H de CHCl ;
- un signal d'aire totale 1 comportant $6 + 1 = 7$ composantes plus déplacé que le premier par rapport au signal TMS.

Le spectre A répond à cette description.

L. ALLOUCH

et les membres du Jury.

BM 2-Z

SESSION DE 1988

J. 2621-A

CONCOURS INTERNE
et
CONCOURS D'ACCÈS À L'ÉCHELLE DE RÉMUNÉRATION DES PROFESSEURS CERTIFIÉS

C.A.P.E.S.
(épreuve annulée)

Épreuve commune aux options :

PHYSIQUE ET CHIMIE
PHYSIQUE ET ÉLECTRICITÉ APPLIQUÉE

DURÉE : 4 heures

COMPOSITION À PARTIR DU PROGRAMME

Calculatrice électronique de poche — y compris calculatrice programmable et alphanumérique — à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.

L'épreuve comporte trois parties indépendantes :

- A. Mécanique;*
- B. Optique et ondes;*
- C et D. Électricité et circuits logiques.*

Ces parties sont elles-mêmes scindées en groupes de questions largement indépendantes.

Il est conseillé au candidat de répartir son temps de travail à raison de :

- A. : 1 h 20;*
- B. : 1 h;*
- C. : 1 h;*
- D. : 0 h 40.*

Il sera accordé une importance significative aux qualités d'expression ainsi qu'à la présentation de la copie.

- *1 feuille de papier millimétré à rendre non pliée dans la copie.*

A. MÉCANIQUE

Données numériques :

- masse de la Terre $M_T = 5,98 \cdot 10^{24}$ kg;
- rayon de la Terre : $R_T = 6370$ km;
- constante de gravitation : $G = 6,67 \cdot 10^{-11}$ N m² kg⁻²;
- période de rotation de la Terre : 1 jour solaire moyen = 24 h;
- valeur conventionnelle du champ de pesanteur au sol : $g_0 = 9,81$ ms⁻².

A.1. ÉTUDE DU CHAMP TERRESTRE.

- 1.a. Rappeler l'expression du champ de gravitation $\vec{\mathcal{G}}(p)$ créé en un point P par une masse ponctuelle m, située en O, à la distance r de $P \vec{O}P = r \vec{u}_{OP}$.



Figure 1

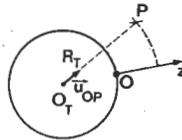


Figure 2

- 1.b. On assimile la Terre à une répartition de masse à symétrie sphérique, de masse M_T et de rayon R_T , de centre O_T .
Donner, sans démonstration, l'expression du champ de gravitation $\vec{\mathcal{G}}(P)$ créé en un point P extérieur à la Terre (fig. 2).
En déduire l'intensité $\mathcal{G}(z)$ de $\vec{\mathcal{G}}$ en fonction de l'altitude z.
Exprimer $\mathcal{G}(z)$ en fonction de $\mathcal{G}_0 = \mathcal{G}(0)$ valeur de $\mathcal{G}(z)$ à l'altitude $z = 0$.
- 1.c. Donner une expression approchée de $\mathcal{G}(z)$ lorsque l'altitude reste faible devant le rayon de la Terre.
Application numérique : calculer la variation relative de $\mathcal{G}(z)$ entre le sol et une altitude de 32 km.
Que peut-on en conclure ?
- 1.d. On identifie fréquemment le poids d'un corps et la force de gravitation qu'exerce la Terre sur ce corps.
En fait, ces deux forces ne sont pas rigoureusement identiques.
Pourquoi ?
(On ne demande pas une étude quantitative.)

A.2. LANCEMENT D'UN SATELLITE PAR FUSÉE : PHASE PROPULSIVE.

La masse initiale de la fusée, y compris les charges transportées, est m_0 .

À partir de l'instant $t = 0$, elle éjecte, à l'opposé de sa direction de vol, des gaz de vitesse \vec{w} (par rapport à la fusée), avec un débit massique constant $\mu = -\frac{dm}{dt}$ ($m(t)$, masse de la fusée à la date t).

On suppose le référentiel terrestre galiléen. On néglige la résistance de l'air et on suppose que la fusée s'élève à la verticale du point de lancement.

2.a. Énoncer le théorème exprimant la variation de la quantité de mouvement d'un système non isolé, en fonction du temps.

2.b. Exprimer à la date t où la fusée, de masse $m(t)$, s'éloigne à la vitesse $\vec{v}(t)$, la quantité de mouvement de la fusée dans le référentiel terrestre.

2.c. Entre t et $t + \delta t$ la fusée éjecte des gaz et acquiert la vitesse $\vec{v} + \delta \vec{v} \simeq \vec{v}(t) + \frac{d\vec{v}}{dt} \delta t$ si la durée δt est faible.

Définir le système (S) auquel s'applique le théorème énoncé en A.2.a.

Exprimer la quantité de mouvement de (S) à la date $t + \delta t$.

En déduire l'expression de son accroissement $\delta \vec{p} \sim \frac{d\vec{p}}{dt} \delta t$ entre les dates t et $t + \delta t$.

2.d. Établir l'expression de l'accélération de la fusée, pendant la phase de propulsion, dans le champ de pesanteur terrestre.

2.e. Montrer que la fusée ne peut décoller que si le débit des gaz est supérieur à une limite que l'on indiquera.

2.f. On suppose le champ de pesanteur de norme constante et égale à g_0 pendant la phase de propulsion.

Montrer que la composante de la vitesse de la fusée sur l'axe Oz vertical et orienté vers le haut est :

$$v = -g_0 t - w \ln \frac{m}{m_0}$$

2.g. Application numérique : $m_0 = 55$ tonnes ; $\mu = 400$ kg s⁻¹ ; $w = 2,5$ kms⁻¹.

En fin de propulsion la masse de la fusée n'est plus que $m_1 = 5$ tonnes.

Calculer t_1 la durée de propulsion et v_1 la vitesse acquise à t_1 .

A.3. LANCEMENT D'UN SATELLITE : PHASE BALISTIQUE.

La phase de propulsion se termine à l'altitude z_1 , vitesse acquise v_1 .

Dans la phase ultérieure, sans propulsion, on tient compte de la variation de \vec{g} (assimilé à \vec{G}) avec l'altitude z .

3.a. Calculer le travail de la force de gravitation subie par un point matériel de masse m_1 le long d'un trajet quelconque l'amenant d'un point P_1 situé à l'altitude z_1 à un point P_2 d'altitude z_2 .

Ce travail dépend-il du trajet suivi ?

3.b. Montrer que l'on peut associer à la force de gravitation subie par m_1 , une fonction énergie potentielle qui peut se mettre sous la forme

$$E_p = -G \frac{m_1 M_T}{R_T + z}$$

3.c. Rappeler les conditions de conservation de l'énergie mécanique d'un point matériel.

3.d. En assimilant la fusée, dans cette phase, à un point matériel de masse m_1 , calculer l'altitude z_m que pourrait atteindre la fusée.

Application numérique : $m_1 = 5$ tonnes ; $z_1 = 161$ km.

Calculer : z_m .

A.4. SATELLITE SUR ORBITE CIRCULAIRE.

Le satellite, de masse $m_2 = 80$ kg, est placé sur une orbite circulaire, dans le plan de l'Équateur, de rayon $r_2 = R_T + z_2$ ($z_2 = 300$ km).

Le référentiel d'étude est le référentiel géocentrique, supposé galiléen (origine : centre de la Terre O_T ; axes : parallèles à ceux du référentiel de Copernic).

4.a. Montrer que le mouvement circulaire du satellite est uniforme.

4.b. Calculer, littéralement en fonction de g_0 , R_T et z_2 , puis numériquement :

- la vitesse v du satellite;
- la période T du satellite.

4.c. Exprimer la relation entre le rayon de l'orbite, la période du satellite, la masse de la Terre et la constante de gravitation.

Cette relation (3^e loi de Képler) permet de déterminer la masse d'un astre s'il possède un satellite.

Application : sachant que la Terre décrit autour du Soleil une orbite sensiblement circulaire de rayon $150 \cdot 10^6$ km en 365,25 jours, calculer la masse du Soleil.

4.d. Lors d'émissions télévisées, on peut observer des astronautes évoluant librement dans leur satellite, en état d'impesanteur.

Expliquer et préciser quelles sont les conditions pour que l'on ait impesanteur. Citer au moins un autre exemple d'état d'impesanteur.

A.5. INFLUENCE DU FROTTEMENT ATMOSPHÉRIQUE SUR LA TRAJECTOIRE.

5.a. Par suite de chocs avec les molécules contenues dans les couches supérieures de l'atmosphère, le satellite précédent est soumis à une force de frottement, opposée à sa vitesse \vec{v} , de module $F = k m_2 \frac{v^2}{z}$.

Donner une interprétation physique de la forme proposée pour cette force.

5.b. La force de frottement est supposée très inférieure, en module, à la force de gravitation, de sorte qu'après une révolution pratiquement circulaire l'altitude a subi une variation δz très petite ($|\delta z| \ll z$), et la vitesse, une variation en norme δv ($|\delta v| \ll v$).

En admettant que la trajectoire reste circulaire, mais de rayon lentement variable, exprimer algébriquement la relation entre δv , δz , v , R_T et z .

Comment varie la vitesse du satellite lorsque l'altitude diminue ?

5.c. Exprimer l'énergie mécanique E_m du satellite sur son orbite circulaire, en fonction de m_2 , g_0 , R_T et z . Déterminer la variation δE_m de E_m quand l'altitude z de l'orbite varie de δz .

5.d. Calculer le travail de la force de frottement définie en A.5.a. au cours d'une révolution.

5.e. À l'aide des résultats précédents, montrer que la variation d'altitude δz au cours d'une révolution ne dépend que de k , R_T et z .

Application numérique : $k = 10^{-7}$ u.SI ; $z = z_2 = 300$ km.

Calculer : δz et δv .

5.f. Qu'advient-il au satellite après un grand nombre de révolutions dans les couches denses de l'atmosphère ?

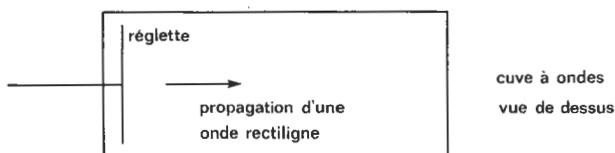
Quelles précautions doit-on prendre si on veut pouvoir récupérer le satellite (cas par exemple des satellites habités) ?

B. OPTIQUE

B.1. INTRODUCTION ONDULATOIRE : LA CUVE À ONDES.

On se propose d'étudier la propagation d'ondes rectilignes à la surface de l'eau dans une cuve à ondes. Ces ondes sont produites par une réglette plane, perpendiculaire à la surface de l'eau, et mise en mouvement périodique par un vibreur de période T connue.

Toutes les observations des phénomènes se font à l'aide d'un stroboscope dont la fréquence est réglée à sa valeur maximale pouvant « arrêter le mouvement ».



On rappelle que la célérité de l'onde à la surface de l'eau est une fonction croissante de l'épaisseur de l'eau.

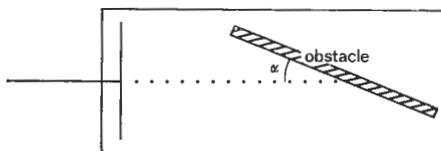
1.1. L'épaisseur de l'eau est d'abord constante.

a. Schématiser l'aspect de la surface de l'eau.

Comment peut-on déterminer la célérité de la propagation de l'onde ?

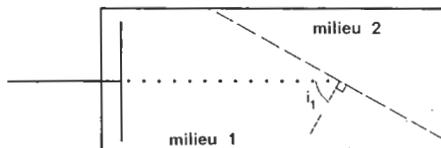
b. On place, perpendiculairement à la surface de l'eau, un obstacle plan faisant un angle α avec la direction de propagation de l'onde.

Qu'observe-t-on ? Que peut-on en déduire ?



1.2. On place au fond de la cuve une plaque transparente de manière à constituer deux milieux de propagation dont les célérités c_1 et c_2 sont différentes.

On désigne par i_1 et i_2 les angles que font les directions de propagation de l'onde dans les milieux 1 et 2 avec la normale à la frontière entre les deux milieux.



Schématiser ce que l'on observe (on négligera le phénomène de réflexion).

Montrer comment en procédant à quelques mesures, on peut exploiter cette expérience.

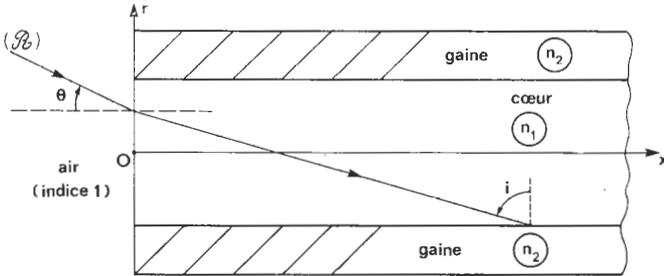
B.2. OPTIQUE GÉOMÉTRIQUE : APPLICATION AUX FIBRES OPTIQUES.

2.1. Définir l'indice d'un milieu transparent, homogène et isotrope. Rappeler les lois de la réflexion et de la réfraction (lois de Snell-Descartes). Décrire les phénomènes de réfraction limite et de réflexion totale.

2.2. Fibre optique à « saut d'indice ».

Une fibre optique à « saut d'indice » d'axe Ox est constituée de deux milieux transparents, homogènes et isotropes, cylindriques et coaxiaux : le « cœur », d'indice n_1 , et la « gaine », d'indice n_2 .

On ne s'intéressera qu'aux rayons méridiens \mathcal{R} (contenus dans un plan contenant l'axe Ox).

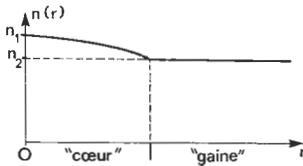


- a. Quelle condition doit lier n_1 et n_2 pour que la fibre optique puisse être utilisée comme guide de lumière ?
- b. Soit un rayon lumineux \mathcal{R} . Montrer qu'il ne peut se propager à l'intérieur de la fibre que si l'angle d'incidence i est supérieur à un angle i_0 que l'on exprimera en fonction de n_1 et n_2 .
- c. θ est l'angle que fait, dans l'air, le rayon \mathcal{R} , avec la normale à la face d'entrée.
Montrer que la propagation de la lumière dans la fibre impose à θ d'être inférieur à une valeur θ_a (angle d'acceptance de la fibre). Exprimer $\sin \theta_a$ (ouverture numérique de la fibre) en fonction de n_1 et n_2 .
- d. Application numérique : $n_1 = 1,45$; $\frac{n_2}{n_1} = 0,99$.
Calculer i_0 et θ_a . Que pensez-vous des valeurs obtenues ?
- e. Quels intérêts la fibre optique présente-t-elle pour la transmission de l'information ?

2.3. Fibre à « gradient d'indice ».

En télécommunications, le débit d'informations transportables par la fibre diminue quand sa longueur augmente à cause de la différence de temps de transit entre les rayons axiaux ($\theta = 0$; $i = \frac{\pi}{2}$) et les rayons subissant le plus de réflexions ($\theta = \theta_a$; $i = i_0$).

Pour pallier cet inconvénient, on préfère des fibres « à gradient d'indice » présentant une variation continue de l'indice en fonction de r , distance à l'axe de la fibre. Un exemple de loi de variation peut avoir l'allure graphique suivante (sans respect d'échelle).



- a. À quel phénomène naturel, bien connu, peut-on faire appel pour décrire, qualitativement, la trajectoire suivie par un rayon lumineux \mathcal{R} dans le plan (Ox, Or) de la fibre ?

Décrire ce phénomène.

Par analogie, dessiner l'allure d'un rayon guidé par la fibre, en la justifiant (sans calculs).

- b. Justifier l'amélioration apportée par la fibre « à gradient d'indice » en montrant, qualitativement, que la différence de trajet entre un rayon axial ($\theta = 0$) et un rayon non axial ($\theta \neq 0$) conduit à un retard plus faible que dans une fibre à « saut d'indice ».

C. ÉLECTRICITÉ

ÉTUDE DE CIRCUITS RC

C.1. GÉNÉRALITÉS.

1.1. Qu'est-ce qu'un condensateur ?

1.2. Préciser et éventuellement représenter sur un schéma les termes suivants :

- armatures;
- diélectrique;
- charges sur les armatures;
- charge du condensateur;
- tension entre les armatures;
- champ électrique dans le diélectrique.

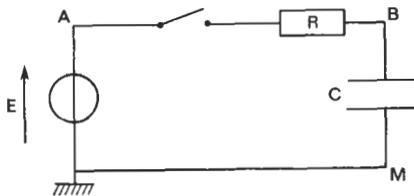
1.3. Quelle relation existe-t-il entre la charge q du condensateur et la tension entre les armatures ?

C.2. COURANT ÉLECTRIQUE DANS UNE PORTION DE CIRCUIT COMPORTANT UN CONDENSATEUR.

2.1. Pourquoi l'intensité du courant dans une branche comportant un condensateur peut-elle être non nulle en régime transitoire ?

2.2. Exprimer, après avoir précisé les conventions d'orientation sur un schéma, la relation qui existe entre l'intensité du courant dans la branche et la tension aux bornes du condensateur en régime lentement variable.

C.3. CHARGE D'UN CONDENSATEUR À L'AIDE D'UN GÉNÉRATEUR DE TENSION.

Initialement, le condensateur n'est pas chargé. On le place dans un circuit série comportant un générateur de tension continue de f.e.m. E (et de résistance interne nulle) et une résistance R . À $t = 0$, on ferme le circuit.3.1. On pose $u_C = U_{BM}$. Déterminer avec soin l'équation différentielle vérifiée par la fonction $u_C(t)$.

3.2. Vérifier que la fonction :

$$u_C(t) = E \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad \text{avec } \tau = R \cdot C$$

en est une solution et qu'elle satisfait à la condition initiale.

3.3. On donne :

$$R = 1 \text{ M } \Omega \quad C = 10 \text{ } \mu\text{F} \quad E = 5\text{V}$$

Représenter graphiquement les variations de u_C en fonction du temps. Étudier, mathématiquement et physiquement, la valeur limite quand t est très grand, et l'approximation linéaire quand t est très petit devant τ . Pourquoi peut-on dire respectivement qu'un condensateur se comporte comme un court-circuit ou qu'il est un court-circuit ?

Dans la pratique, la mesure de u_C vous paraît-elle facile avec un voltmètre, étant données les valeurs numériques données pour R et C ?

3.4. On appelle constante de temps du circuit $\tau = R.C$.

a. Vérifier que τ est bien homogène à un temps.

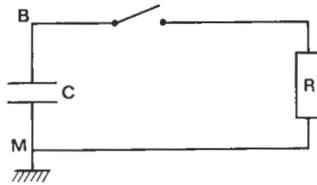
b. Comment lire τ sur le graphique précédent ?

c. Exprimer en fonction de τ et calculer numériquement le temps de demi-charge nécessaire pour que u_C passe de 0 à $\frac{E}{2}$.

d. Montrer que τ caractérise le phénomène. Que pensez-vous d'une représentation graphique utilisant les grandeurs réduites $u_1(t_1)$ avec $u_1 = \frac{u_C}{E}$ $t_1 = \frac{t}{\tau}$?

C.4. DÉCHARGE DU CONDENSATEUR.

Les armatures du condensateur précédemment chargé sous la tension $E = 5 \text{ V}$ sont reliées à $t = 0$ aux bornes de la résistance $R = 1 \text{ M}\Omega$.



Déterminer plus rapidement l'équation différentielle vérifiée par $u_{BM} = u_d(t)$ ainsi que la solution $u_d(t)$.

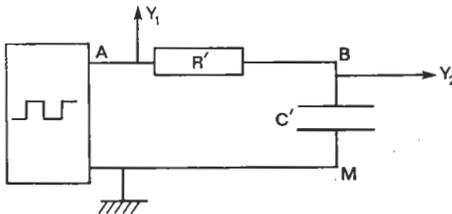
Tracer sur le graphique précédent (question 3.3.) les variations de $u_d(t)$.

C.5. ÉTUDE À L'OSCILLOGRAPHE CATHODIQUE.

On attaque un condensateur de capacité $C' = 47 \text{ nF}$ à travers une résistance $R' = 22 \text{ k}\Omega$ à l'aide d'un générateur parfait (résistance interne supposée nulle) de tension périodique en créneaux :

$$\text{pour } 0 < t < \frac{T}{2} \quad u_{AM} = E$$

$$\text{pour } \frac{T}{2} < t < T \quad u_{AM} = 0$$



La tension u_{AM} est envoyée sur la voie 1 d'un oscillographe, la tension u_{BM} sur la voie 2.

- 5.1. Comment choisir la fréquence du générateur pour obtenir les graphes quasi complets ?
- 5.2. Que voit-on alors sur l'écran ? On pourra s'aider des résultats aux questions 3^o et 4^o après justification.
- 5.3. Dans un laboratoire, on trouve plus souvent un générateur alternatif.

$$\text{pour } 0 < t < \frac{T}{2} \quad u_{AM} = \frac{E}{2}$$

$$\text{pour } \frac{T}{2} < t < T \quad u_{AM} = -\frac{E}{2}$$

Comment les résultats précédents sont-ils modifiés ?

D. ÉLECTRONIQUE

ÉTUDE D'UNE ALARME ANTI-EFFRACTION

D.1. OPÉRATEURS LOGIQUES.

- 1.1. Rappeler brièvement ce qu'on appelle opérations logiques ET et OU sur 2 variables binaires x et y . On rappelle que le OU envisagé ici est ordinaire, non exclusif.
- 1.2. En déduire les fonctions « NON ET » (NAND) et « NON OU » (NOR).

D.2. Les circuits intégrés logiques permettent de réaliser des opérations logiques sur des variables qui sont des états de tension. Ces circuits existent en 2 technologies, TTL et CMOS, qui diffèrent par les intensités des courants d'entrée et de sortie. Quelle que soit la technologie, on admettra pour simplifier :

— qu'à l'entrée :

la valeur 0 de la variable correspond à une tension comprise entre 0 et 2,5 V.

la valeur 1 de la variable correspond à une tension comprise entre 2,5 et 5 V.

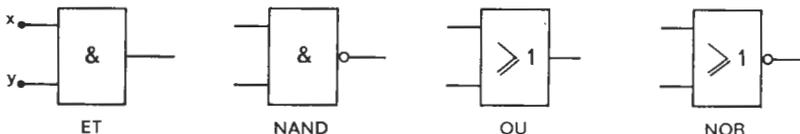
— et qu'à la sortie :

l'état 0 correspond à la tension 0 V

l'état 1 correspond à la tension 5 V,

quelle que soit la valeur de l'intensité du courant débité par la sortie de la porte si elle est dans l'état 1 ou absorbé par elle si elle est dans l'état 0 (dans les limites permises par la technologie utilisée).

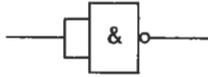
On rappelle les notations :



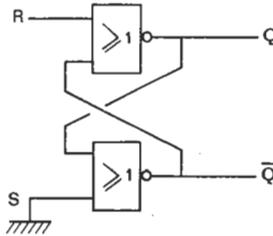
La tension du point X par rapport à la terre sera notée u_x .

Il lui correspond l'état x qui vaut donc 0 ou 1.

2.1. Quelle est la fonction réalisée par le montage ci-contre?



2.2. On appelle bascule RS.



On suppose que l'état s de S est maintenu égal à 0 et qu'au départ l'état q de Q vaut $q = 1$.

On donne à r , état de R , les valeurs 0 puis 1 puis à nouveau 0. Quelles sont les valeurs successives prises par q et \bar{q} ? Conclusion.

D.3. Réalisation d'une alarme. — L'ouverture d'une porte ou d'une fenêtre correspond à l'ouverture d'un interrupteur, ce qui entraîne la mise en fonctionnement d'un relais commandant une sirène ou sonnerie.

Le constructeur s'est vu imposer 4 contraintes qui sont des facilités pour l'utilisateur, c'est-à-dire le propriétaire de la maison (et non le cambrioleur).

Contrainte n° 1 (*temporisation*) : la sonnerie ne retentit qu'une dizaine de secondes environ après ouverture de la porte.

Contrainte n° 2 (*mémoire*) : une fois la porte ouverte, la fermeture de celle-ci ne doit plus rien changer.

Contrainte n° 3 (*vérification*) : le propriétaire qui entre doit pouvoir vérifier immédiatement à l'aide d'un voyant que le système fonctionne et que la sonnerie va bientôt retentir.

Contrainte n° 4 (*silence*) : après vérification le propriétaire doit pouvoir empêcher le déclenchement de la sonnerie ou arrêter celle-ci.

Le constructeur propose le schéma joint.

3.1. La porte n° 1 ET (technologie TTL) admet un courant d'entrée d'intensité égale au maximum à $50 \mu\text{A}$ quand la variable d'entrée x ou y (qui correspond à la tension u_x ou u_y) vaut 1.

Que vaut u_x en volts sur le schéma? En déduire x .

Que valent y et z quand la maison est fermée? Quand elle est ouverte?

3.2. Vérifier que la diode électroluminescente ou DEL (V) satisfait la contrainte n° 3 de vérification. Calculer R_s pour que (V) allumée soit parcourue par un courant d'intensité 20 mA. On rappelle que la tension de seuil d'une DEL vaut environ 2 V.

3.3. Justifier que la bascule R-S, constituée par les portes (3) et (4), analogue à celle étudiée au 2.2, résout le problème posé par la contrainte de mise en mémoire.

- 3.4. L'interrupteur (K) est ouvert. Vérifier que R_1 et C_1 et la porte (5) permettent la temporisation souhaitée. Au bout de combien de temps la sonnerie retentit-elle? On admettra que le courant d'entrée dans une porte CMOS, inférieur au nanoampère, est parfaitement négligeable. (On pourra se reporter utilement à la question C.3.)
- 3.5. La porte (5) peut débiter 1 mA quand l'état f de la sortie F vaut 1. Quelle résistance R_B choisiriez-vous pour que le transistor (T) soit alors saturé?
Quelle est l'intensité du courant qui parcourt le relais dont la résistance vaut à peu près 800Ω ?
- 3.6. Vérifier que la fermeture de l'interrupteur (K) résout le problème du silence souhaité par les voisins (contrainte n° 4).
- 3.7. Quelle solution simple choisiriez-vous pour initialiser le système d'alarme?

Le Directeur de la Publication : J.-Cl. HERPIN

Imprimerie Hallépée - 169, rue Lecourbe, Paris

Numéro Commission paritaire : 62628

Dépôt légal : 1^{er} trimestre 1989