

---

# Bulletin de l'Union des Physiciens

Association de professeurs de Physique et de Chimie

---

## C.A.P.E.S.

(Concours Externe)

COMPOSITION DE PHYSIQUE

---

### PREMIÈRE PARTIE

A.1. L'homme se sert de phénomènes naturels périodiques, en général d'ordre astronomique : mouvement de rotation propre de la Terre, mouvement apparent du Soleil.

A.2. La première proposition est relative à la notion de durée, la seconde fait mention implicite d'une échelle de temps, pour laquelle un événement origine est nécessaire.

A.3. Les horloges doivent faire appel à des phénomènes essentiellement reproductibles, ou à des phénomènes périodiques (entretenus). Les premières horloges (clepsydes ou sabliers) fournissaient des «étalons» de durée. Puis les horloges à pendule, à ressort, utilisèrent un oscillateur entretenu (le pendule pesant ou le pendule de torsion) ; de même l'horloge à quartz permettait le calage sur la fréquence caractéristique d'un cristal de quartz. Enfin l'horloge atomique, basée sur l'invariabilité et la très bonne définition de la fréquence d'une transition entre deux niveaux atomiques.

**A.4.** Durée de la révolution de la Terre :  $T = \frac{2\pi d}{u} = 3,14 \cdot 10^7 \text{s}$  : une année, soit 365 jours environ.

- La lumière mettra un temps de  $\frac{6}{3 \cdot 10^8} = 2 \cdot 10^{-8} \text{s}$ .

- Le battement des ailes est très rapide par rapport au fonctionnement de la caméra. Entre deux images, l'aile se sera déplacée ; l'observation du film donnera un effet de «battement d'ailes», caractérisé par un certain flou (d'autant que pendant la prise d'une image, l'aile aura eu le temps de se déplacer !). Pour observer l'immobilité des ailes, il faut se servir d'un stroboscope donnant N éclairs par seconde. Si  $N = 1\,000$ , le stroboscope éclairera l'aile toujours à la même phase de sa période, et donc l'observateur aura une sensation d'immobilité. On aura la même sensation si  $N = \frac{1\,000}{k}$ , avec k entier, l'aile ayant alors le temps d'exécuter k périodes entre deux éclairs du stroboscope. Pour mesurer la durée du battement d'aile, il suffit de déterminer la plus grande valeur de la fréquence du stroboscope permettant d'observer l'immobilité.

**B.1.a.** Deux méridiens correspondent à un décalage de 1 heure, soit  $\frac{360}{24}$  ou 15 degrés.

**B.1.b.** L'heure solaire correspond à 86 400 secondes pour un tour ou 360°. Le décalage horaire avec Moscou correspond à 35°27', soit 8 508s, ou 2h 21min 48s, il sera donc à Moscou 10h 21min 48s. Le décalage horaire avec Washington sera de 79°25', ce qui correspond à 19 060s ou 5h 17min 40s. Il sera donc, à Washington 2h 42min 20s. Le soleil «se levant» à l'est et «se couchant» à l'ouest, il passera au zénith à Moscou avant Paris, et avant Washington, d'où un retard s'accroissant d'est en ouest.

**B.1.c.** Le parallèle de Paris mesure :  $2\pi R_T \cos \lambda_p$ . Un km correspondra à un décalage de  $\frac{86\,400}{2\pi R_T \cos \lambda_p} = 3,26 \text{s}$ . Le temps local n'est

utile que pour réaliser des expériences à caractère astronomique. Sinon, le temps légal du fuseau horaire (uniforme dans un pays, un état...) permet une vie en société plus aisée.

**B.2.** Les mouvements diurne et orbital de la Terre ont lieu dans le même sens. Supposons qu'en un point de la Terre, le Soleil soit au zénith (il est alors midi au Soleil). Pour que le Soleil se retrouve au zénith, il faut que la Terre effectue un tour, plus l'angle dont a tourné la Terre dans son mouvement orbital. Le jour solaire est donc plus long de :

$$\frac{360}{365} \times \frac{86\,164}{330} \approx 236 \text{ s} \quad (\text{soit } 86\,400 - 86\,164).$$

**B.3.** On utilise la définition de la seconde par la période d'une transition entre deux niveaux d'énergie extrêmement fins (bien définis). La précision est très supérieure à celle des phénomènes astronomiques.

**C.1.** Les forces qui s'appliquent au système sont : son poids, la réaction de l'axe de rotation, la force de poussée d'Archimède, les frottements exercés par l'air.

**C.2.** Si les frottements peuvent être négligés, la réaction de l'axe est assimilable à une force unique passant par O. L'énergie potentielle du système s'écrit alors  $U = mgl(1 - \cos \theta)$ , où  $l$  est la distance de O au centre d'inertie du pendule.

Ce potentiel est symétrique. Pour une valeur  $E$  de l'énergie totale  $E = E_c + U$ , le mouvement est limité à deux valeurs  $-\theta_0$  et  $+\theta_0$  symétriques. En ces points, la vitesse s'annule et change de sens. Le mouvement est donc périodique.

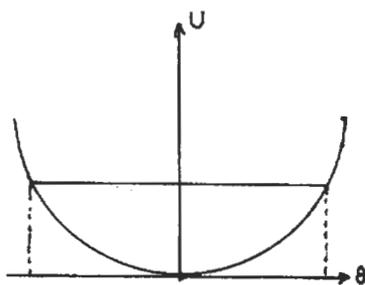


Figure 1

**C.3.a.** On découpe le solide en éléments de masse  $dm$ . Le moment d'inertie par rapport à  $Oy$  s'écrira  $\iiint \underbrace{(x^2 + z^2)}_{r^2} dm$  :  $r$  étant la distance à l'axe  $Oy$ .

**C.3.b.** Pour le disque, on le découpe en éléments de masse  $dm$ , compris entre les rayons  $r$  et  $r + dr$ . Pour cet élément de volume  $2\pi e r dr$ , de masse  $2\pi\mu e r dr$ , le moment d'inertie est  $2\pi\mu e r dr \times r^2$ . Pour le cylindre entier :

$$V_d = \int_0^R 2\pi\mu e r^3 dr = \frac{\pi\mu e R^4}{2} = \frac{M_d R^2}{2}$$

**C.3.c.** Pour la tige, en le coupant en éléments de longueur  $dl$ , on obtiendra :

$$J_t = \int_{-\frac{L}{2}}^{+\frac{L}{2}} \mu ab l^2 dl = \frac{1}{12} ab \mu L^3 = \frac{1}{12} M_t L^2$$

**C.3.d.** On applique le théorème d'Huygens : le moment d'inertie par rapport à un axe  $\Delta$  est égal à son moment d'inertie par rapport à  $\Delta_G$  parallèle à  $\Delta$  passant par  $G$ , augmenté de  $Md^2$ , où  $d$  est la distance entre  $\Delta$  et  $\Delta_G$ .

Pour le disque :

$$J'_d = M_d \left( \frac{R^2}{2} + (L + R)^2 \right)$$

Pour la tige :

$$J'_t = \frac{1}{3} M_t L^2$$

$$D'où J = M_d \left( \frac{R^2}{2} + (L + R)^2 \right) + \frac{1}{3} M_t L^2$$

**C.3.e.** Application numérique :  $J = 9,88 \cdot 10^{-3} \text{ kg.m}^2$ .

C.4. La poussée d'Archimède est égale à  $V \times \mu_a$ . Le rapport poussée d'Archimède/poids vaut  $\frac{\mu_a}{\mu} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ . L'erreur commise en négligeant la poussée d'Archimède est de l'ordre de l'incertitude sur la masse volumique de l'acier.

C.5. On applique le théorème du moment cinétique au solide, au point O. Le moment cinétique en O est  $\vec{\sigma}_O = J \frac{d\theta}{dt} \vec{e}_y$ . La seule force de moment non nul est le poids du système, appliqué au centre d'inertie G, distant de l de O.

$$\frac{d\vec{\sigma}_O}{dt} = \vec{OG} \times M \vec{g}$$

Soit, en projetant sur l'axe Oy :

$$J \frac{d^2\theta}{dt^2} = -M g l \sin \theta$$

C.6. Si l'amplitude angulaire  $\theta_0$  est petite, on peut confondre  $\sin \theta$  avec  $\theta$ . On obtient l'équation différentielle :

$$J \frac{d^2\theta}{dt^2} + M g l \theta = 0 \quad (1)$$

caractéristique d'un oscillateur harmonique. On peut alors définir une pulsation  $\omega_0 = \sqrt{\frac{M g l}{J}}$ . Les oscillations de faible amplitude ont même période. On dit qu'il y a isochronisme des petites oscillations. On peut alors écrire :

$$\theta = A \cos(\omega_0 t + \varphi)$$

Comme le pendule est immobile à l'instant initial, caractérisé par  $\theta_0$ , on peut écrire :  $\theta = \theta_0 \cos \omega_0 t$ .

La période est  $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi \sqrt{\frac{J}{M g l}}$

Note : l est défini par  $M l = M_d (L + R) + M_t \frac{L}{2}$   $l \sim 18,9 \text{ cm}$

**C.7.a.** Pour intégrer l'équation (1), il suffit de multiplier de chaque côté par  $\frac{d\theta}{dt}$  et intégrer entre l'instant initial, tel que  $\frac{d\theta}{dt} = 0$ , et  $\theta = \theta_0$  et un instant quelconque.

$$\frac{1}{2} J \left( \frac{d\theta}{dt} \right)^2 = Mgl (\cos \theta - \cos \theta_0)$$

Cette équation (dite intégrale première de l'énergie) exprime la conservation de l'énergie totale  $E_c + V$  entre un instant quelconque et l'instant initial.

**C.7.b.** Il suffit de tirer  $\frac{d\theta}{dt}$  de l'équation précédente :

$$\frac{d\theta}{dt} = \sqrt{2 \frac{Mgl}{J}} (\cos \theta - \cos \theta_0)^{1/2}$$

$$dt = \sqrt{\frac{J}{2Mgl}} \frac{d\theta}{\sqrt{\cos \theta - \cos \theta_0}}$$

Si on intègre entre l'instant  $t = 0$   $\theta = \theta_0$  et l'instant  $t = \frac{T}{4}$  correspondant à un quart de période, soit un demi aller,  $\theta = 0$  :

$$T = 4 \sqrt{\frac{J}{2mgl}} \int_{\theta_0}^0 \frac{d\theta}{\sqrt{\cos \theta - \cos \theta_0}} \quad K = 4 \sqrt{\frac{5}{2Mgl}} = \frac{T_0}{2\pi} \times 2\sqrt{2}$$

**C.7.c.**

Or 
$$\frac{1 - \cos \theta}{2} = \sin^2 \frac{\theta}{2}.$$

D'où 
$$\sqrt{\cos \theta - \cos \theta_0} = \sqrt{2 \left( \sin^2 \frac{\theta_0}{2} - \sin^2 \frac{\theta}{2} \right)} =$$

$$\sqrt{2 \sin^2 \frac{\theta_0}{2} (1 - \sin^2 \varphi)} = \sqrt{2} \sin \frac{\theta_0}{2} \cos \varphi$$

$$\text{et } \frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} d\theta = \sin \frac{\theta_0}{2} \cos \varphi d\varphi$$

$$T = \frac{T_0 2\sqrt{2}}{2\pi \sqrt{2}} \int_0^\pi \frac{2 \sin \frac{\theta_0}{2} \cos \varphi d\varphi}{\sqrt{1 - \sin^2 \frac{\theta_0}{2} \sin^2 \varphi} \sin \frac{\theta_0}{2} \cos \varphi} =$$

$$= \frac{2T_0}{\pi} \int_0^\pi \frac{d\varphi}{\left(1 - \sin^2 \frac{\theta_0}{2} \sin^2 \varphi\right)^{1/2}}$$

$$T \approx \frac{2T_0}{\pi} \int_0^\pi \left(1 + \frac{1}{2} \sin^2 \varphi \frac{\theta_0^2}{4}\right) d\varphi = \frac{2T_0}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{32} \theta_0^2\right)$$

$$T \approx T_0 \left(1 + \frac{\theta_0^2}{16}\right) \quad \text{formule dite de Borda.}$$

**C.7.d.**  $T_0 = 0,902\text{s}$  pour que  $T$  diffère de  $T_0$  de moins de 1%,  
 $\frac{\theta_0^2}{16} < \frac{1}{100}$   $\theta_0 < \frac{4}{10}$  rd soit  $\theta_{\text{om}} = 22,9^\circ$ .

**C.8.** Il suffit que, dans le référentiel de l'avion, les forces d'inertie aient un moment nul par rapport à l'axe de rotation du pendule. Il suffit donc de placer cet axe de rotation dans la direction de l'accélération de l'avion.

**C.9.a.** La latitude fait changer le champ de pesanteur :

- la Terre n'est pas une sphère parfaite. Il faudrait tenir compte de l'aplatissement de la Terre.

- La force d'inertie due au mouvement diurne de la Terre.

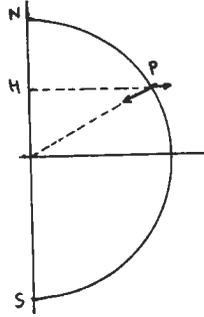


Figure 2

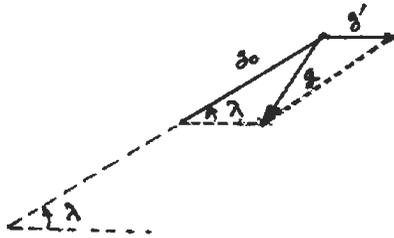


Figure 2'

$$\vec{g}(P) = -g_0 \vec{u} + \omega^2 \vec{HP}$$

$g_0$  représente l'intensité du champ de gravitation exercé par la Terre, supposée sphérique et à répartition sphérique.

$$g^2 = g_0^2 + g'^2 - 2g_0 g' \cos \lambda$$

$$g = g_0 \left( 1 - \frac{2g'}{g_0} \cos \lambda + \frac{g'^2}{g_0^2} \right)^{1/2} \approx g_0 \left( 1 - \frac{g'}{g_0} \cos \lambda \right)$$

$$g = g_0 - g' \cos \lambda = g_0 - \omega^2 R \cos^2 \lambda$$

$$g_0 = G \frac{M_T}{R_T^2} = 9,77 \text{ m.s}^{-2} \quad \omega^2 R = 0,034 \text{ m.s}^{-2}$$

A Singapour,

$$\lambda_s = 1,22' \quad \cos^2 \lambda \approx 1 \quad g_s = 9,74 \text{ m.s}^{-2}$$

A Paris,

$$\lambda_p = 48^\circ 51' \quad \cos^2 \lambda \approx 0,43 \quad g_p = 9,76 \text{ m.s}^{-2}$$

A Singapour,  $g_s$  étant plus faible,  $T_s$  est donc plus grand que  $T_p$ . L'horloge placée à Singapour va donc retarder.

$$\frac{\Delta T}{T} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta g}{g} \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$$

**C.10.a** En impesanteur, une horloge à balancier ne fonctionne pas. Une montre à quartz fonctionne normalement. L'horloge à balancier est sensible au champ de pesanteur. Par définition, lorsqu'il y a impesanteur, le champ de gravitation apparent est nul.

**C.10.b.** Sur la lune, l'horloge à balancier fonctionne, mais la pesanteur y étant 6 fois plus faible, la période sera  $\sqrt{6}$  fois plus grande. L'horloge à balancier va retarder considérablement sur l'horloge à quartz, insensible à la pesanteur.

**C.11.a.** On ajoute le terme d'amortissement :

$$J \frac{d^2 \theta}{dt^2} + a \frac{d\theta}{dt} + mgl \theta = 0$$

ou

$$\ddot{\theta} + 2\lambda \dot{\theta} + \omega_0^2 \theta = 0 \text{ en posant } \lambda = \frac{1}{2} \frac{a}{J} \quad \omega_0^2 = \frac{mgl}{J}$$

**C.11.b.** Si les frottements sont faibles, on écrira :

$\theta = Ae^{-\lambda t} \cos(\omega t + \varphi)$  avec  $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \lambda^2} \approx \omega_0$  si l'amortissement est faible.

L'amplitude s'amortit lentement, avec la constante de temps  $\frac{1}{\lambda}$

**C.11.c.** Pour réaliser une horloge il sera nécessaire de prévoir l'entretien des oscillations, ce que l'on réalise, par exemple par le mécanisme à échappement.

## DEUXIÈME PARTIE

**A.1.a.** Un cristal de quartz contient des tétraèdres constitués d'un atome de silicium et 4 atomes d'oxygène. Pour obtenir la formule  $\text{SiO}_2$ , il est nécessaire que chaque oxygène soit commun à deux tétraèdres.

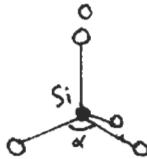


Figure 3

**A.1.b.** Une charge  $-\delta$  est portée par chaque oxygène. Au total, par tétraèdre :

$$+2\delta + 4 \times \frac{1}{2} (-\delta) = 0$$

**A.1.c.** Au total, la symétrie impose que le moment dipolaire soit nul pour un tétraèdre. De même pour le cristal entier.

**A.2.a.** Supposons que la lame ait ses faces taillées perpendiculairement à une diagonale du tétraèdre. L'application de forces de compression va tendre à diminuer les angles tels que  $\alpha$  entre les diagonales. Il n'y aura plus coïncidence entre les barycentres des charges positives et négatives, les déplacements de charges s'effectuant normalement à la direction de la contrainte exercée. D'où apparition d'une polarisation du matériau, ce qui se traduit par l'existence de charges sur les faces A et B.



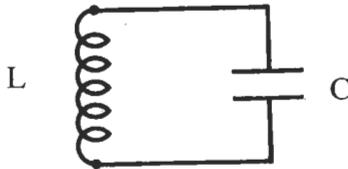
Figure 4

**A.2.b.** De même, l'application d'une tension  $u$  entre A et B va provoquer un déplacement des barycentres des charges  $+$  et  $-$ , et le tétraèdre va se déformer, dans le sens précédent si  $u$  est positif, ce qui se traduira par une rotation normalement aux faces latérales.

**A.2.c.**  $\ddot{q} + \omega_0^2 q = 0$  est l'équation différentielle caractéristique régissant la charge de A.

**A.2.d.** Il suffit de considérer un ensemble d'un condensateur de capacité  $C$  associé à une bobine d'inductance  $L$ .

$$L \ddot{q} + \frac{1}{C} q = 0 \quad \text{et} \quad \omega_0^2 = \frac{1}{LC}$$



**B.1.a.** On utilise les associations d'impédances en série ou en parallèle :

$$y = j C_0 \Omega + \frac{1}{j \left( L \Omega - \frac{1}{C \Omega} \right)} = j \left[ C_0 \Omega + \frac{c \Omega}{1 - LC \Omega^2} \right]$$

d'où le résultat.

**B.1.b.**  $b$  infini pour  $\Omega = \Omega_1 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$

$$b = 0 \text{ pour : } C_0 (1 - LC \Omega^2) + C = 0$$

Soit  $\Omega^2 = \frac{C_0 + C}{LC C_0} = \Omega_2^2$

$$\frac{db}{d\Omega} = C_0 + C \frac{1 + LC \Omega^2}{(1 - LC \Omega^2)^2} \text{ est positive.}$$

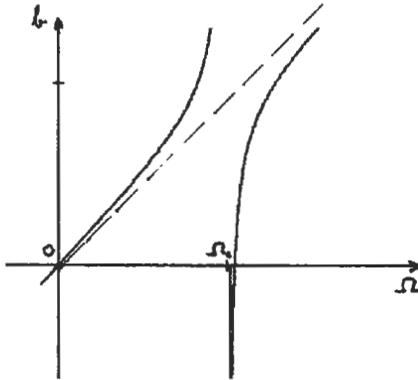


Figure 5

**B.1.c.** Le dipôle est capacitif si  $b > 0$ , inductif si  $b < 0$ , c'est-à-dire si  $\Omega_1 < \Omega < \Omega_2$ .

**B.2.a.** Pour  $\Omega$  voisin de  $\Omega_1$ , le système est équivalent à une

impédance dont la valeur s'annule. Au voisinage de  $\Omega_2$ , l'admittance s'annule, c'est un circuit bouchon.

**B.2.b.** Au voisinage de  $\Omega_1$ ,  $1 - LC\Omega^2$  et très petit, on néglige  $C_0$  devant le second terme dans l'expression de  $Y$  :  $Y = \frac{jC\Omega}{1 - LC\Omega^2}$ . D'où équivalence avec une capacité  $C$  et une inductance  $L$  en série.  $L' = L$ ,  $C' = C$ .

$$Z = -j \frac{1 - LC\Omega^2}{C\Omega} = j \left( L\Omega - \frac{1}{C\Omega} \right); \quad d|Z| = \left( L + \frac{1}{C\Omega^2} \right) d\Omega$$

$$|\Delta Z| \approx 2L |\Delta\Omega|$$

**B.2.c.** Si  $\Omega$  est voisin de  $\Omega_2$  :

$$LC\Omega^2 = 1 + \frac{C}{C_0}, \quad \frac{db}{d\Omega} \approx 2C_0 \left( 1 + \frac{C_0}{C} \right)$$

$$|\Delta Y| \approx 2C_0 |\Delta\Omega| \left( 1 + \frac{C_0}{C} \right)$$

Le dipôle de la figure 5 a une admittance  $Y = j \left( C''\Omega - \frac{1}{L''\Omega} \right)$   
Celle-ci s'annule pour  $\Omega = \Omega_2$ , soit  $L''C'' = \frac{1}{\Omega_2^2} = LC \frac{C_0}{C + C_0}$

Dans ces conditions, une variation  $\Delta\Omega$  de la pulsation va provoquer une variation  $\Delta Y$  de l'admittance qui sera équivalente à celle calculée ci-dessus :

$$|\Delta Y| = \left( C'' + \frac{1}{L''\Omega^2} \right) |\Delta\Omega| \approx 2C'' |\Delta\Omega|$$

D'où 
$$C'' = C_0 \left( 1 + \frac{C_0}{C} \right)$$

$$L'' = \frac{L}{\left( 1 + \frac{C_0}{C} \right)^2}$$

$$\mathbf{B.3.a.} \quad C = 10^{-17} \text{F} \quad L = \frac{1}{C\Omega_1^2} = 2,5 \cdot 10^3 \text{H}$$

$$\Omega_1 = \frac{1}{\sqrt{LC}}, \quad \Omega_2 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \sqrt{\frac{C_0 + C}{C_0}} \quad \Omega_2 - \Omega_1 = \Omega_1 \left( \sqrt{\frac{C_0 + C}{C_0}} - 1 \right)$$

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega} = \sqrt{1 + \frac{C}{C_0}} - 1 = 0,5 \cdot 10^{-5} = \frac{\Delta f}{f} \quad \Delta f = 5 \text{ Hz.}$$

**B.3.b.** La valeur numérique obtenue pour L serait surprenante pour une bobine réelle. Ici, il ne s'agit que de circuit équivalent à un ensemble de bobines et de condensateurs.

**B.3.c.** Autour de  $f_1$ ,  $\Delta Z = 2L \Delta\Omega = 4\pi L \Delta f$ .  $\Delta Z = 3 \cdot 10^4 \Omega$  pour une variation de 1 Hz.

$$\text{Autour de } f_2, \Delta Y = 2 C_0 \Delta\Omega \left( 1 + \frac{C_0}{C} \right) = 4\pi \cdot 10^{-7} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{S.}$$

**B.4.a.** Le fait de placer une capacité en parallèle sur le quartz revient à changer la valeur de la capacité  $C_0$  du schéma équivalent, et la remplacer par  $C_0 + C_2$ . D'après la question B.1.,  $\Omega_1$  n'est pas changée,  $\Omega_2$  est diminuée.

$$\left( \Omega_1 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad \Omega_2 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \sqrt{1 + \frac{C}{C_0}} \right)$$

**B.4.b.** Pour que l'écart  $\Delta f$  soit diminué de moitié, (ou l'écart correspondant de pulsation) on doit vérifier :

$$\Omega_1 \left( \sqrt{1 + \frac{C}{C_0 + C_2}} - 1 \right) = \frac{1}{2} \Omega_1 \left( \sqrt{1 + \frac{C}{C_0}} - 1 \right)$$

$$\Omega'_2 - \Omega_1 = \frac{1}{2} (\Omega_2 - \Omega_1)$$

$$\text{Soit :} \quad \Omega_1 \left( \sqrt{1 + \frac{C}{C_0 + C_2}} - 1 \right) = \frac{1}{2} \Omega_1 \left( \sqrt{1 + \frac{C}{C_0}} - 1 \right)$$

$$C_2 = -C_0 + \frac{4C}{\frac{C}{C_0} + 2\sqrt{1 + \frac{C}{C_0}} - 2} C_0 \left[ \frac{4\varepsilon}{\varepsilon + 2\left(1 + \frac{\varepsilon}{2}\right) - 2} - 1 \right] \text{ avec } \varepsilon = \frac{C}{\varepsilon_0}$$

$$C_2 = 3C_0 = 3 \text{ pF.}$$

**C.1.** Comme les intensités des courants de polarisation sont nulles, on peut en déduire :

$$V_c^- = \frac{Z'_a}{Z'_b + Z'_a} V_1 \quad V_e^+ = \frac{Z_a}{Z_a + Z_Q} V_1$$

$V_e^- = V_e^+$  donnera :

$$Z'_a Z_Q = Z'_b Z_a$$

$$b C'_a = C'_b C_a \Omega$$

Soit :

$$b = \frac{C'_b C_a}{C'_a} \Omega.$$

Il faut chercher l'intersection de  $b(\Omega)$  avec la droite  $\frac{C'_b}{C'_a} C_a \Omega$ . La condition sera remplie pour  $\Omega = 0$  (mais cette valeur est sans intérêt) ; une autre intersection sera trouvée si le coefficient directeur de la droite est supérieur à celui de la tangente en 0, ou bien inférieur à celui de l'asymptote, qui est la droite  $C_0 \Omega$ .

La condition sera donc :

$$C_a < C_0 \frac{C'_a}{C'_b}$$

Soit :

$$C_a < 100 \text{ pF}$$

Pour  $C_a = 33 \text{ pF}$

$$\Omega = \Omega_1 \sqrt{1 + \left(1 - \frac{C_a C'_b}{C_o C'_a}\right) \frac{C_o}{C}}$$

$$f_1 \approx 259 \text{ MHz} \quad \Omega_1 \approx 41.10^6 \text{ rd.s}^{-1}$$

### TROISIÈME PARTIE

#### A.1. Émissions atomiques

**A.1.a.** Parmi les niveaux d'énergie d'un atome, on distingue l'état fondamental qui est le niveau stable, et les états excités, qui correspondent à des durées de vie extrêmement courtes. Le niveau fondamental est généralement le niveau de plus basse énergie.

**A.1.b.**  $h\nu = E_2 - E_1$ , soit  $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \cdot E_1, E_2$ , énergies du niveau fondamental (ou d'arrivée) et du niveau excité.  $\nu$  fréquence de l'onde émise ;  $h$  constante de Planck.

**A.1.c.**  $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.10^8}{9,19.10^{10}} = 3,26 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ . Il s'agit d'ondes très courtes, appelées ondes millimétriques.

**A.1.d.**  $p = \frac{h\nu}{c}$

**A.1.e.** Il s'agit du principe d'incertitude de Heisenberg : le produit de la durée de vie du niveau excité par l'énergie du photon émis est de l'ordre de la constante de Planck.

**A.2.a.** Il s'agit généralement d'agitation thermique.

**A.2.b.** C'est l'effet Doppler. Ce phénomène existe pour toutes les ondes, en particulier pour les ondes sonores : un véhicule se déplace en faisant fonctionner son avertisseur. L'observateur qui reçoit le son percevra une fréquence différente lorsque le véhicule s'approche ou s'éloigne (fréquence différente aussi de la fréquence émise).

**A.2.c.** A cause des interactions entre atomes, les électrons d'un solide sont répartis sur des niveaux d'énergie formant des bandes pratiquement continues.

- Pour les corps purs gazeux, on aura un spectre de raies atomique, mais il faut aussi considérer les spectres moléculaires constitués de bandes. Les transitions entre niveaux d'énergie atomiques donnent lieu à l'émission de photons dans le domaine visible. Entre niveaux du spectre moléculaire, les transitions donnent lieu à l'émission d'infrarouge.

## B. Étude d'un gaz monoatomique.

**B.1.a.** Le césium sera à l'état gazeux si on diminue la pression dans l'enceinte du four. A température constante, un solide peut passer à l'état de vapeur, (en passant éventuellement par l'état liquide).

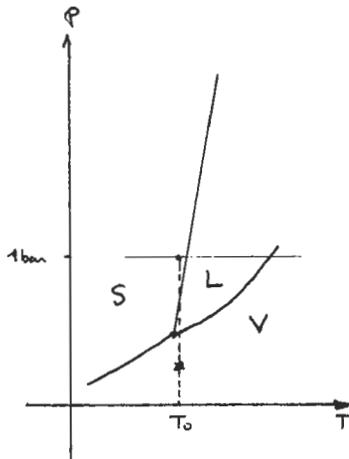


figure 6.

**B.1.b.** En dehors d'une plus grande commodité de l'expérience, les vitesses des atomes de césium seront plus faibles. L'effet Doppler sera donc moins important.

**B.2.a.** Un gaz parfait se traduit par le fait que les molécules du gaz

n'interagissent pas entre elles. Elles ne subissent que des chocs sur la paroi du récipient.

**B.2.b.** Un gaz parfait monoatomique ne possède qu'une énergie cinétique de translation.  $E = \frac{1}{2} mv^2$ .

**B.3.a.** Le nombre total d'atomes est :

$$N = \int dN = AV \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

$$N = AV \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{3/2}$$

**B.3.b.** La vitesse quadratique moyenne sera donnée par :

$$Nu^2 = \int v^2 dN = AV \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^4 dv$$

$$Nu^2 = AV \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{5/2}$$

$$u^2 = \frac{3kT}{m}$$

**B.3.c.** Pour le césium gazeux à 100 °C :

$$m = \frac{133 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23}} = 2,17 \cdot 10^{-25} \text{ kg}, \quad u = 267 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

4. L'énergie interne est la somme des énergies microscopiques. Ici, l'énergie interne du gaz parfait ne contient que l'énergie cinétique :

$$U = N \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} N k T.$$

$$5. \quad p = n_m \frac{\mathcal{N} kT}{V} = p = n_m \frac{RT}{V} = n_m \mathcal{N} \frac{kT}{V}$$

$\mathcal{N}$  nombre d'Avogadro,  $n_m$  nombre de moles.  $n_m \mathcal{N} = n$

$$p = n kT = \frac{1}{3} n m u^2$$

Calcul direct de la pression : utilisons une surface d'aire  $S$  de la paroi. Les molécules sont supposées, pour l'instant, de même vitesse  $\vec{v}$ . Les molécules qui atteignent  $S$  pendant le temps  $\Delta t$  sont celles qui sont contenues dans le cylindre de base  $S$ , et dont les génératrices sont parallèles à  $\vec{v}$ , de longueur  $|\vec{v}| \Delta t$ . Ce volume est  $S |v_x| \Delta t$ . Il contient  $n S |v_x| \Delta t$ . Mais dans ce volume on a compté à tort les molécules qui s'éloignent de  $S$ . En fait il n'y en aura donc que  $\frac{1}{2} n S |v_x|^2 m \Delta t$  qui vont vers  $S$ . Chaque choc va s'accompagner d'un transfert quantité de mouvement  $2mv_x$ , puisque le choc est élastique sur la paroi. Le transfert total pendant le temps  $\Delta t$  sera donc :

$$nS |v_x|^2 m \Delta t$$

Cela correspond à une force :

$$F = nS m |v_x|^2$$

Cette force sera en moyenne  $F = nS m \langle v_x^2 \rangle = pS$

D'où :  $p = nm \langle v_x^2 \rangle$

$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} u^2$  puisque les trois directions sont équivalentes :

$$p = \frac{1}{3} nm u^2$$

( $u$  est la vitesse quadratique moyenne)



**C.A.P.E.S.****(Concours Externe 1988)****OPTIONS : PHYSIQUE ET ÉLECTRICITÉ  
APPLIQUÉE****Épreuve : Électricité****1. ÉTUDE DE LA MACHINE À COURANT CONTINU EN RÉGIME  
PERMANENT****1.1. Pertes négligées**

1.1.1. La résistance apparente du circuit d'induit (incluant la chute de tension aux balais) est mesurée à l'arrêt :  $R = 4/80$  ; soit  $R = 50 \text{ m}\Omega$ .

1.1.2. La puissance électromagnétique transmise au rotor est  $P_e = E.I = C_e.\Omega$  la force contre électromotrice  $E = k.\Phi.\Omega$ , le moment du couple électromagnétique s'écrit alors  $C_e = k.\Phi.I$ .

L'essai au point nominal permet de déterminer la constante de couple  $(k.\Phi)$  :  $U_n = E_n + RI_n$  ( $U_n = 48 \text{ V}$ ,  $I_n = 80 \text{ A}$ ,  $\Omega_n = (800/60).2\pi$ ).

$E_n = 44 \text{ V}$ , le moment du couple nominal  $C_{en} = 42 \text{ N.m}$ , la constante de couple  $(k.\Omega) = 0,525$ .

1.1.3. A vide, la chute de tension due à la résistance du circuit d'induit peut être négligée, ce qui permet d'écrire :  $U_v = E_v = 48 \text{ V}$  d'où  $\Omega_v = 48/0,525$  ce qui correspond à une fréquence de rotation de  $873 \text{ tr/min}$ .

1.1.4.  $C_e = (k.\Phi).I$   $I = (U - E)/R$  avec  $E = (k.\Phi).N.2\pi/60$  où  $N$  exprime la fréquence de rotation en  $\text{tr/min}$ . On obtient l'expression :

$$C_e = (k.\Phi).U/R - ((k.\Phi)^2/R)(2\pi N/60) \quad \text{soit numériquement :}$$

$$C_e = 10,5. U - 0,577.N$$

$$\text{a - } U = U_n = 48 \text{ V} \quad C_e = 504 - 0,577.N$$

$$\text{b - } U = U_n/2 = 24 \text{ V} \quad C_e = 252 - 0,577.N$$

$$\text{c - } U = -U_n = -48 \text{ V} \quad C_e = -504 - 0,577.N$$

voir les graphes sur le document réponse 1.1.4. ; les tracés sont faits sur toute la plage de variation possible du courant (de  $-I_n$  à  $+I_n$ ).

1.1.5.  $U = 48 \text{ V}$   $C = -42 \text{ N.m}$ . Le moment du couple ayant changé de signe, le sens du courant d'induit a été inversé. La tension aux bornes de l'induit demeurant positive, la machine absorbe une puissance négative ; mécaniquement elle se comporte en frein, électriquement en génératrice. L'application de la loi de maille aux bornes de la machine permet de calculer la force contre-électromotrice E :

$U = E + R.I$  soit  $48 = E + 0,05.(-80)$  d'où  $E = 52 \text{ V}$  ce qui correspond à une vitesse de  $+99 \text{ rad/s}$  ou bien une fréquence de rotation  $N = +946 \text{ tr/min}$  Ce point est représenté par P sur le graphe 1.1.4.a.

1.1.6. Le fonctionnement de la machine est à courant constant, le moment du couple est par conséquent constant :  $C = 0,525.I$  ;

$$\text{a - } I = I_n = 80 \text{ A} \quad C = 42 \text{ N.m} ;$$

$$\text{b - } I = 0,5.I_n \quad C = 21 \text{ N.m} ;$$

$$\text{c - } I = -I_n \quad C = -42 \text{ N.m.}$$

Les tracés sont représentés sur le document réponse 1.1.4.

1.1.7. Le fonctionnement correspondant à  $I = -80 \text{ A}$  et  $U = -48 \text{ V}$ , donne  $E = -44 \text{ V}$ , donc une fréquence de rotation de  $-800 \text{ tr/min}$  ; la machine se comporte alors en moteur. Le point Q est représenté sur le document réponse 1.1.4.

## 1.2. Pertes non négligées

1.2.1. Le moment,  $C_p$ , du couple de pertes s'écrit :

$$C_p = (P_o - R(I_o)^2)/(2\pi N_n/60)$$

soit  $C_p = 3,8 \text{ N.m}$ .

L'intensité  $I_o$  du courant à vide a été négligée, cette simplification sera justifiée dans une question suivante.

1.2.2. Le moment du couple utile nominal vaut :

$$C_u = C_{en} - C_p = 42 - 3,8 = 38,2 \text{ N.m}$$

1.2.3. Lors de l'essai à vide à vitesse nominale, le calcul de la force contre-électromotrice fournit  $E_o = 44 \text{ V}$ . On peut par conséquent

déterminer l'intensité du courant appelé dans ce fonctionnement ; en négligeant les pertes par effet Joule :

$$I_0 \approx 320/44 = 7,3 \text{ A}$$

$RI_0 = 0,36 \text{ V}$ ; chute de tension négligeable devant la valeur de  $E_0$  qui est donc égale à la tension d'alimentation utilisée lors de cet essai.

Les pertes par effet Joule peuvent être évaluées  $R(I_0)^2 = 2,6 \text{ W}$  ; il était justifié de les négliger pour le calcul du courant à vide.

1.2.4. Pour le fonctionnement correspondant à  $I = 80 \text{ A}$  et  $U = -48 \text{ V}$  la machine se comporte électriquement en génératrice, de force électromotrice  $E = -52 \text{ V}$ , et mécaniquement en frein, dont le moment du couple résistant sur l'arbre s'écrit  $C_a = C_e + C_p$  soit  $42 + 3,8 = 45,8 \text{ N.m}$ .

1.2.5. Caractéristiques du couple sur l'arbre :

$U = E + RI$   $C_a = EI/\Omega - C_p$  avec  $C_p > 0$  si  $N > 0$   
et  $C_p < 0$  si  $N < 0$ .

Les caractéristiques sont représentées sur le document 1.2.5.

## 2. ÉTUDE DU CONVERTISSEUR CONTINU-CONTINU

### 2.1. Étude du convertisseur de la figure 2.1.

2.1.1. Les interrupteurs utilisés ne peuvent assurer dans la charge qu'un courant d'intensité moyenne positive.

Les allures de  $U(t)$  et  $i_c(t)$  sont les suivantes : figure 2.1.1.

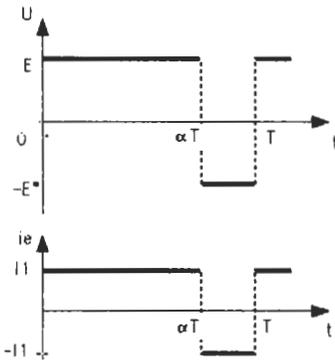


Figure 2.1.1.

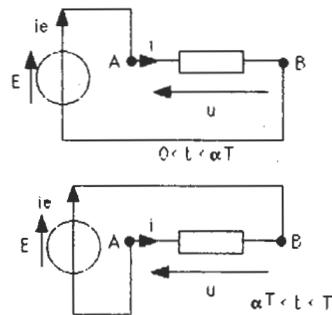


Figure 2.1.2.

2.1.2. Schémas équivalents du montage selon les intervalles de temps : figure 2.1.2. La source E doit être réversible ; quand  $\alpha T < t < T$ ,  $I_e$  est négatif.

$$U_1 = \frac{1}{T} \int_0^T u(t) dt = E(2\alpha - 1)$$

Puissance P reçue par la charge :

$P = \overline{u(t), i(t)} = \overline{u(t)}$ .  $I_1$ ,  $i(t)$  est constante puisque le courant est parfaitement lissé par l'inductance.

$$\text{Soit } P = EI_1(2\alpha - 1)$$

2.1.4. Discussion :

Si  $P > 0$  la charge est réceptrice ( $1/2 < \alpha < 1$ )

Si  $P < 0$  la charge est génératrice ( $0 < \alpha < 1/2$ ).

## 2.2. Étude du convertisseur de la figure 2.2.

2.2.1. Les interrupteurs utilisés ne peuvent acheminer qu'un courant négatif ; donc  $I_2 < 0$ .

Allures de  $u(t)$  et  $i(t)$  : figure 2.2.1.

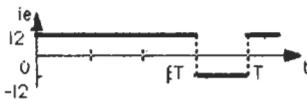
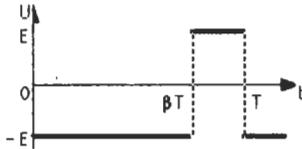


Figure 2.2.1.

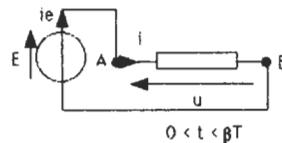
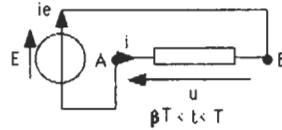


Figure 2.2.2.

2.2.2. Schémas équivalents pour  $0 < t < \beta T$  et  $\beta T < t < T$  : voir figure 2.2.2.

2.2.3. Calcul de la valeur moyenne  $U_2$  de  $u(t)$  :

$$U_2 = \frac{1}{T} \int_0^T u(t) dt = - E (2\beta - 1)$$

Puissance reçue par la charge :

$P = \overline{u(t) \cdot i(t)} = \overline{u(t) \cdot I_2}$  puisque le courant est parfaitement lissé par l'inductance ; donc  $P = - E I_2 (2\beta - 1)$

- $E I_2 > 0$  puisque  $I_2 < 0$
- la charge est réceptrice si  $1/2 < \beta < 1$ .
- la charge est génératrice si  $0 < \beta < 1/2$ .

2.3. Étude du convertisseur complet

2.3.1. Si  $I > 0$ , le courant dans la charge est acheminé alternativement par les interrupteurs KA1-KB2, et les diodes DA2-DB1. On retrouve la structure de la figure 2.1. :

$$U = E.(2\alpha - 1)$$

Si  $I < 0$ , ce sont les éléments KB1-KA2 et DA1-DB2 qui assurent alternativement la conduction. On retrouve la structure de la figure 2.2. :

$$U = - E.(2\beta - 1) = E.(2\alpha - 1) \text{ puisque } \beta = 1 - \alpha$$

L'expression de la valeur moyenne de  $u(t)$  est la même dans les deux cas.

La puissance moyenne s'écrit donc  $P = E.I.(2\alpha - 1)$ .

$\alpha$		0	1/2	1	
U		-	0	+	
I > 0	P	-	0	-	convertisseur 1
I < 0	P	+	0	-	convertisseur 2
N		-		+	N même signe que U
I > 0	C	+		+	C même signe que I
I < 0	C	-		-	C ..... I

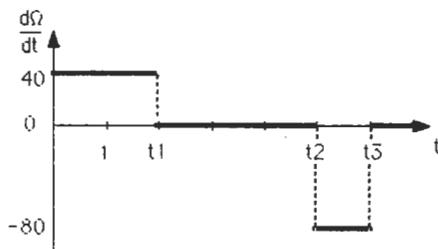
2.3.2

2.3.3.

### 3. ÉTUDE DE LA MACHINE EN RÉGIME VARIABLE

#### 3.1. Évolution de l'accélération angulaire $d\Omega/dt$

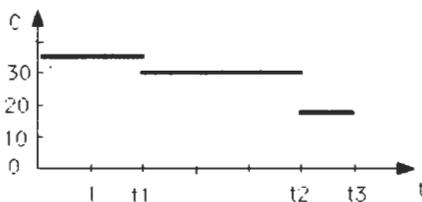
- de 0 à  $t_1$ ,  $d\Omega/dt = 40 \text{ m/s}^2$  ;
- de  $t_1$  à  $t_2$ ,  $d\Omega/dt = 0$  ;
- de  $t_2$  à  $t_3$ ,  $d\Omega/dt = -80 \text{ m/s}^2$ .



#### 3.2. Valeurs numériques du moment du couple moteur :

$C_m = C_r + J.(d\Omega/dt)$ , le moment du couple résistant  $C_r$  est constant et égal à 30 N.m. :

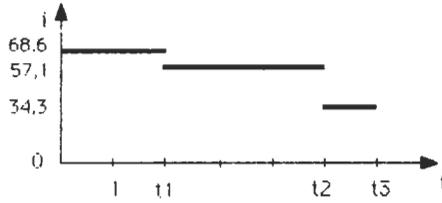
- de 0 à  $t_1$ ,  $J.(d\Omega/dt) = 0,15.40 = 6 \text{ N.m}$ , soit  $C_m = 36 \text{ N.m}$ ,
- de  $t_1$  à  $t_2$ ,  $C_m = 30 \text{ N.m}$ , et de  $t_2$  à  $t_3$ ,  $J.(d\Omega/dt) = -12 \text{ N.m}$ , soit  $C_m = 18 \text{ N.m}$ .



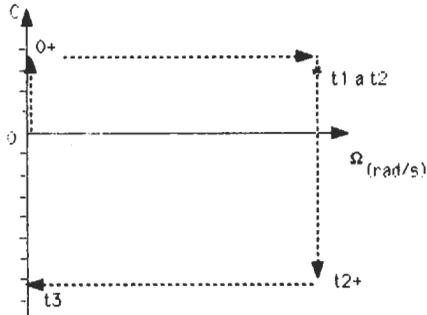
#### 3.3. Évolution de $i(t)$

$i(t) = C_m(t)/k\Phi$  ; l'évolution du courant présente une allure analogue à celle du couple  $C_m$ .

- $k\Phi = 0,525$  ; de 0 à  $t_1$ ,  $i = 68,5 \text{ A}$ , de  $t_1$  à  $t_2$ ,  $i = 57,1 \text{ A}$  de  $t_2$  à  $t_3$ ,  $i = 34,3 \text{ A}$ .



### 3.4. Parcours du point de fonctionnement

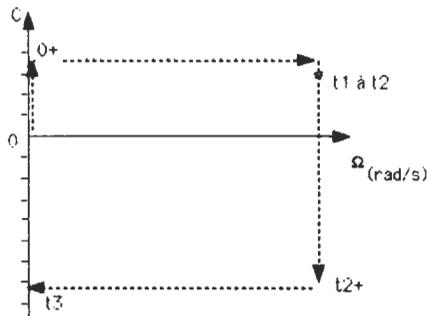


### 3.5.

L'arrêt du groupe, le plus rapide, sera obtenu avec un couple  $C_m$  minimum, voire négatif, compatible avec le courant nominal de la machine. On choisit  $C_m = -C_n$  (correspondant à  $I = -I_n$ ) durant cette phase de ralentissement. On obtient alors :  $J.(d\Omega/dt) = -C_n - C_r$  soit  $-78 \text{ N.m.}$

$d\Omega/dt = -(72/0,15) = -480 \text{ rad/s}^2$ , ce qui correspond à un ralentissement effectué dans l'intervalle :

$$\Delta t = (\Delta\Omega/(-480)) = (-80)/(-480) = 0,17 \text{ s}$$



### 3.6. Tension d'alimentation du moteur

$$U = K\Phi\Omega + RI = 60.(2\alpha - 1)$$

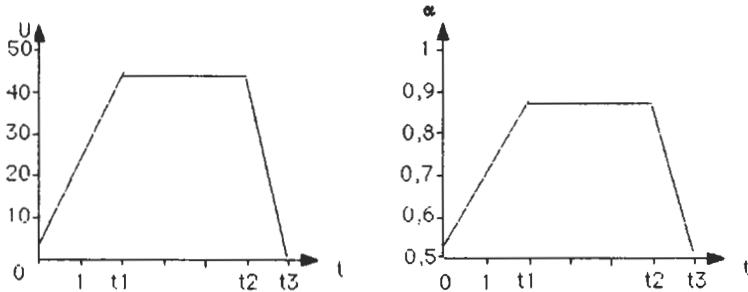
$$\text{à } t = 0+, I = 68,4 \text{ A } U = RI = 3,4 \text{ V, } \alpha = 0,528 ;$$

$$\text{à } t = t_1-, I = 68,4 \text{ A, } U = k\Phi\Omega + RI = 42 + 3,43 = 45,4 \text{ V, } \alpha = 0,878 ;$$

$$\text{de } t_1 + \text{ à } t_2-, I = 57,1 \text{ A, } U = k\Phi\Omega + RI = 42 + 2,85 = 44,8 \text{ V, } \alpha = 0,873 ;$$

$$\text{à } t = t_2+, I = 34,3 \text{ A, } U = k\Phi\Omega + RI = 42 + 1,7 = 43,7 \text{ V, } \alpha = 0,864 ;$$

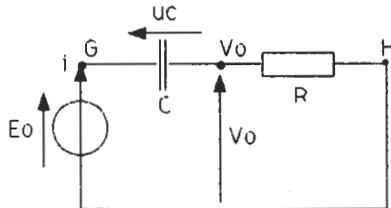
$$\text{juste avant l'arrêt, à l'instant } t_3-, k\Phi\Omega = 0, \text{ donc } U = RI = 1,7 \text{ V, } \alpha = 0,514.$$



## 4. ÉTUDE DU CIRCUIT DE COMMANDE DES INTERRUPTEURS

### 4.1. Étude de l'oscillateur

4.1.1. Le schéma équivalent du circuit est le suivant :



La loi de maille permet d'écrire  $E_0 = u_c + Ri$ , or  $i = C(du_c/dt)$  ce qui donne l'équation différentielle du circuit :

$$E_0 = u_c + RC(du_c/dt)$$

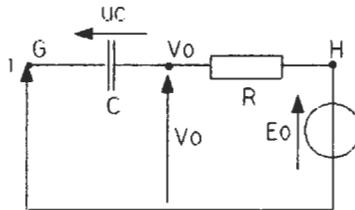
Ayant pour solution :

$$u_c(t) = E_0 - (3/2)E_0 e^{-t/\tau} \text{ et } V_0(t) = (3/2)E_0 e^{-t/\tau} \quad (\tau = RC)$$

les allures des courbes demandées sont données sur le graphe ci-dessous.

L'instant  $t_1$  de basculement des sorties G et H correspond à  $V_0(t_1) = + E_0/2$ , soit  $t_1 = \tau \cdot \text{Ln}3$ .

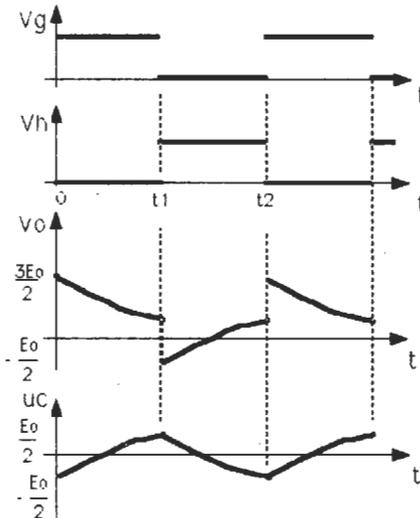
4.1.2. Pour  $t_1 < t$  le schéma du circuit devient :



L'équation différentielle s'écrit :  $- E_0 = u_c + RC(du_c/dt)$ , sa solution est alors :

$$u_c(t) = - E_0 + (3/2)E_0 e^{-(t-t_1)/\tau}, \text{ d'où } V_0(t) = E_0 - (3/2)E_0 e^{-(t-t_1)/\tau}$$

Le basculement a lieu lorsque  $V_0(t_2) = + E_0/2$ , soit pour  $t_2 = t_1 + \tau \text{Ln}3$ .



4.1.3.  $T = 2.RC.Ln3$  ; pour  $T = 2 \mu s$  et  $C = 330 \text{ pF}$  il faut  $R = 2,7 \text{ k}\Omega$ .

#### 4.2. Réalisation du signal T

4.2.1. Voir document réponse 4.2.

4.2.2. Une solution consiste à réaliser T lorsque le nombre «99» est affiché en binaire sur les sorties  $U_i$  et  $D_i$  du compteur, ce qui correspond à l'équation logique :

$$T = U_0 U_3 D_0 D_3$$

#### 4.3. Réalisation des signaux S et $\bar{S}$

4.3.1. Voir document réponse 4.3. – 4.4.

4.3.2. Voir document réponse pour les graphes variations du rapport cyclique :

- si le nombre «0» est chargé, le signal S conserve l'état 0 puisque les sorties prennent cet état dès le prépositionnement ;
- si le nombre «99» est chargé, le signal S prendra l'état 0 à la 99<sup>e</sup> impulsion et de nouveau l'état 1 à la 100<sup>e</sup>

coïncidant avec l'impulsion de prépositionnement.

Le rapport cyclique  $\alpha$  peut donc varier de 0 à 99 %.

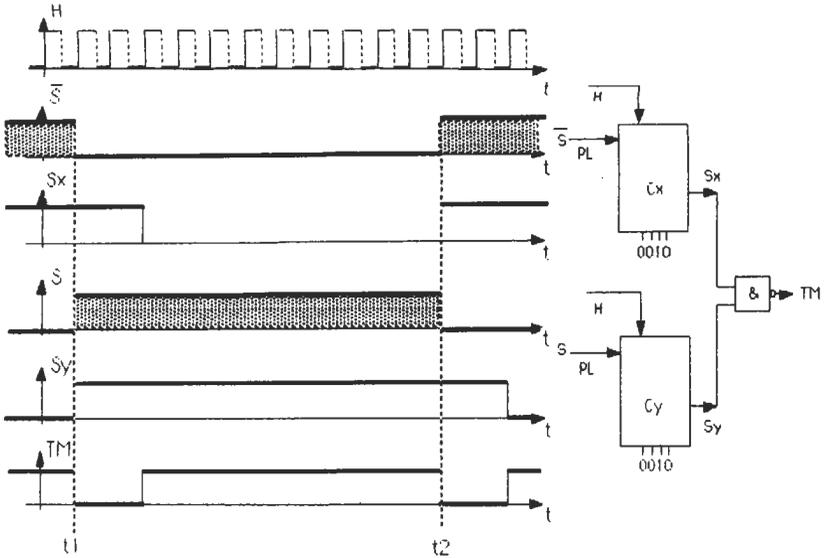
#### 4.4. Élaboration des signaux de commandes des interrupteurs

4.4.0. Une solution simple permettant de réaliser le «temps mort», et éventuellement de le régler par la suite, consiste à utiliser deux compteurs à prépositionnement, indentiques aux précédents, constitués chacun d'un élément de décomptage BCD (de 9 à 0). Le schéma ci-dessous en illustre le principe.

Le décompteur  $C_x$  utilise le signal  $\bar{S}$  pour le prépositionnement (0010), le décomptage commence à l'instant  $t_1$  ; la sortie  $S_x$  prend le niveau 0 après les deux fronts montants d'horloge suivant l'instant  $t_1$ .

Le décompteur  $C_y$  utilise S pour le chargement (0010), le décomptage commence à l'instant  $t_2$  ;  $S_y$  prend le niveau 0 après les deux fronts d'horloge suivant  $t_2$ .

(Rappelons que l'entrée de prépositionnement est prioritaire, et tant que son niveau est maintenu à l'état logique 1 les impulsions d'horloge sont sans effet).



4.4.1. Voir document réponse 4.3. – 4.4.

Le signal TM est utilisé comme entrée d'horloge de la bascule JK.

$$4.4.2. CA1B2 = \bar{S}.\bar{Q} \quad \text{et} \quad CA2B1 = S.Q.$$

4.4.3. Le temps mort TM permet d'introduire un intervalle de temps de  $4 \mu s$ , sur les commandes des interrupteurs d'un même bras, pendant lequel aucun élément n'est commandé, ce qui donne le temps au composant en train de s'ouvrir, de recouvrer son état bloqué ; on évite ainsi la conduction simultanée des deux interrupteurs d'un même bras.

Par contre, ce temps mort modifie la relation entre  $\alpha$  et  $\beta$ , les deux rapports cycliques ne seront plus complémentaires.

La période de fonctionnement est  $T = 200 \mu s$  ; en notant  $\theta$  la durée de CA1B2, la durée  $\theta'$  de CA2B1 est égale à :  $T - \theta + 2.t_m$ ,

$$\alpha = 0,25, \quad \theta = 50 \mu s, \quad \theta' = 142 \mu s \quad \text{soit} \quad \beta = 0,71$$

$$\alpha = 0,50, \quad \theta = 100 \mu s, \quad \theta' = 92 \mu s \quad \text{soit} \quad \beta = 0,46$$

$$\alpha = 0,75, \quad \theta = 150 \mu s, \quad \theta' = 42 \mu s \quad \text{soit} \quad \beta = 0,21$$

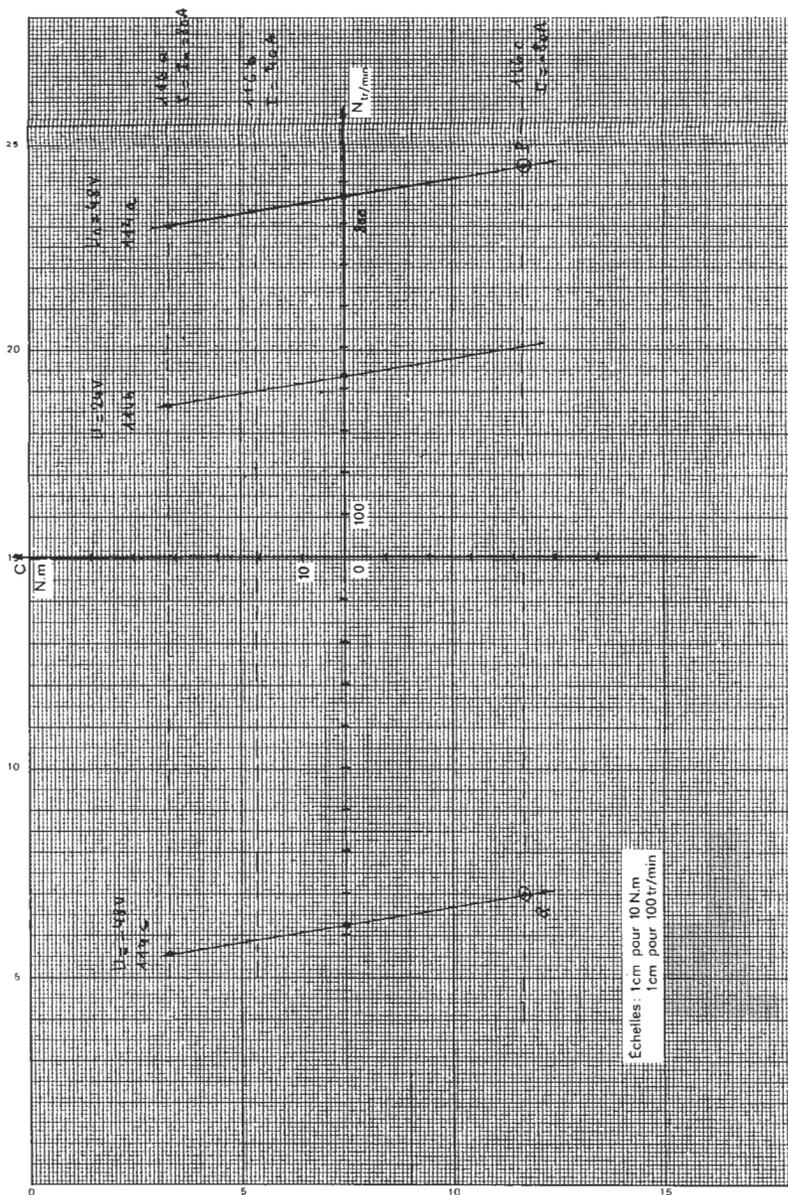
L'écart entre la durée de S, fixée par le nombre affiché, et la durée du signal de commande CA1B2, est de  $4 \mu\text{s}$  ; on affichera respectivement les nombres 27, 52 et 77 pour obtenir les temps souhaités.

Un aléa apparaît dès que le signal de commande des interrupteurs n'existe plus ; ceci se produit lorsque le prépositionnement du compteur est inférieur ou égal à 2, puisque la durée au niveau haut de CA1B2 diffère de la durée de S au niveau haut de deux périodes d'horloge (voir figure 4).

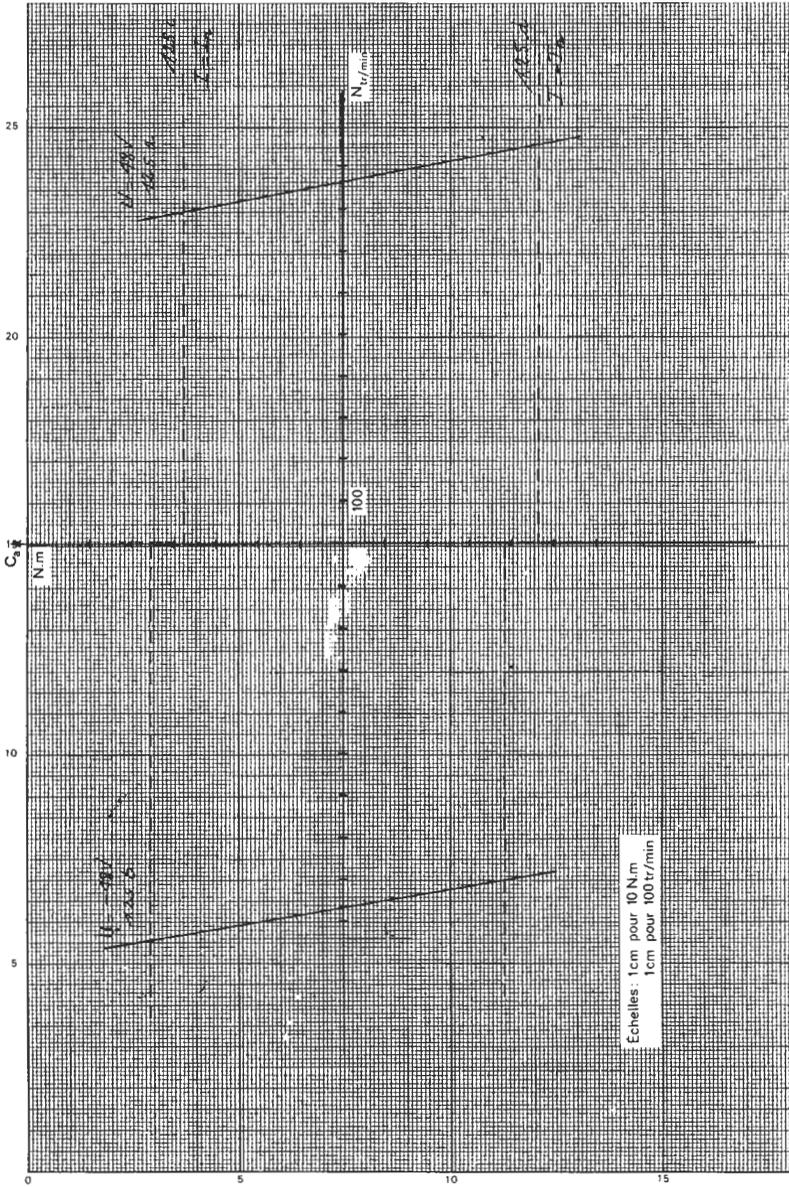
Le rapport cyclique de CA1B2 peut varier de 0 (prépositionnement 2) à 97 % (prépositionnement 99). Les rapports cycliques correspondants de CA2B1 sont respectivement 95 % et 0.

Gérard DELAVIER

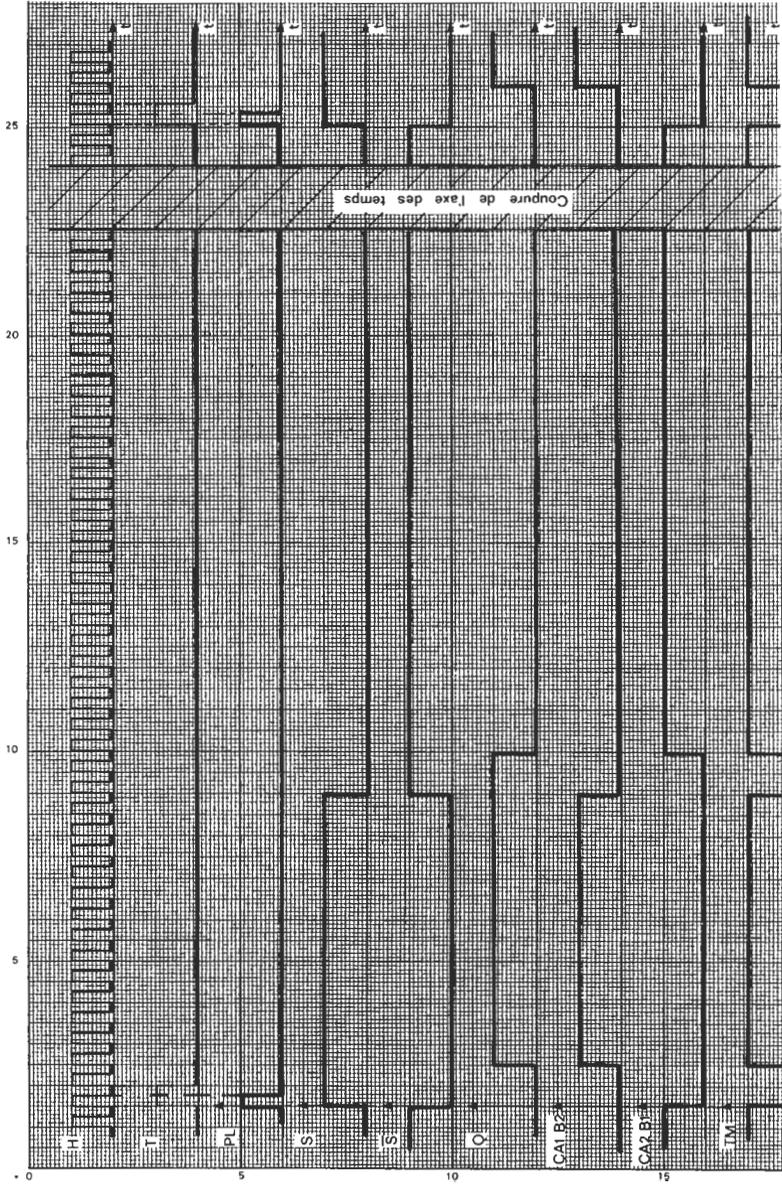
Document réponse 1.1.4.



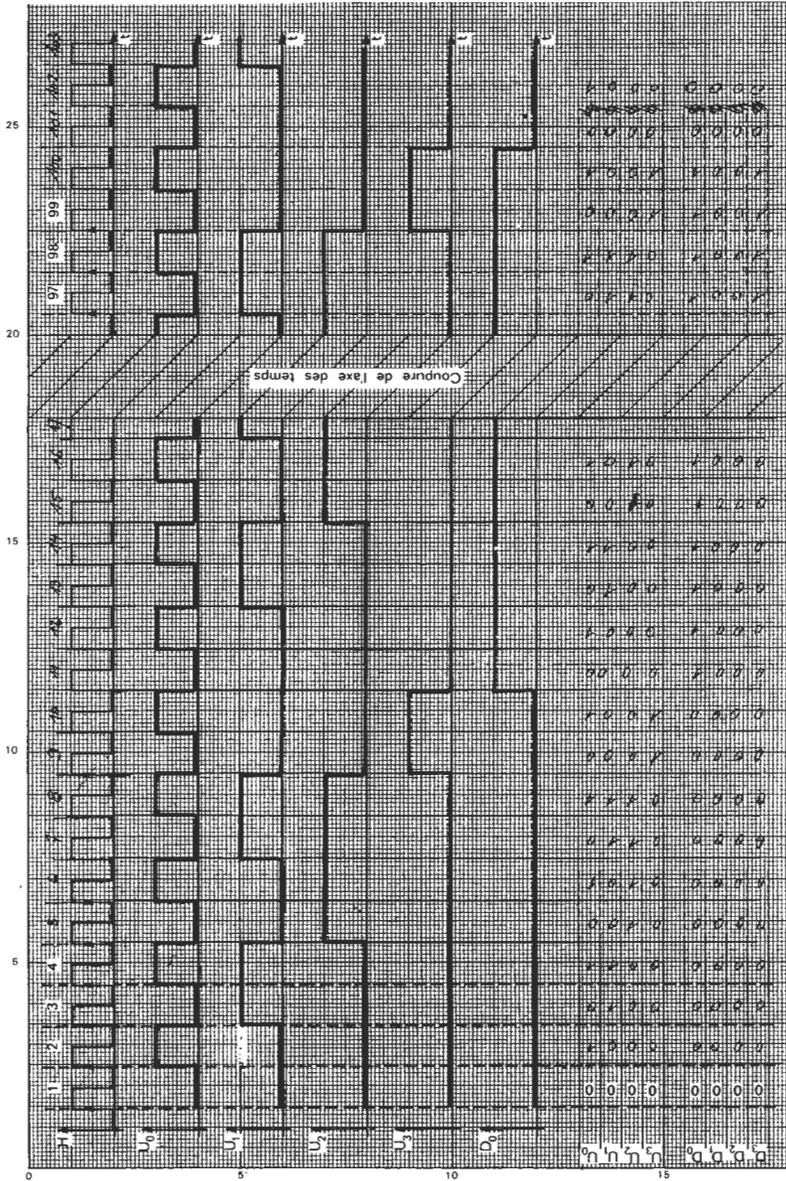
Document réponse 1.2.5.



Document réponse 4.2.



Document réponsér 4.3. - 4.4.



**C.A.P.E.S.**  
**(Concours Externe)**  
 OPTION : PHYSIQUE  
 ET ÉLECTRICITÉ APPLIQUÉE

---

**1. MACHINE À COURANT CONTINU À EXCITATION SÉPARÉE**

1.1. On a  $E = \frac{2p}{2a} n N \Phi$   $n$  : vitesse en tr/s.

D'où  $E = \frac{2p}{2a} \cdot \frac{\Omega}{2\pi} \cdot N \Phi$  Ici  $p = a$

Soit  $E = \frac{\Omega}{2\pi} N \Phi$

1.2. On a  $EI = C\Omega$  d'où  $C = \frac{EI}{\Omega}$

Soit  $C = \frac{N}{2\pi} \Phi I$

**1.3. Application numérique**

Dans l'essai à vide, on a  $I \sim 0 \Rightarrow U = E$

Soit  $440 = \frac{\Omega}{2\pi} N \Phi \Rightarrow \Phi = \frac{440 \times 60}{600 \cdot 1494} = 0,0295 \text{wb}$

$\Phi = 29,5 \text{mWb}$

D'où  $E = \frac{600 \times 29,5 \cdot 10^{-3}}{2\pi} \Omega$   $\Leftrightarrow$   $E = 2,82 \Omega$

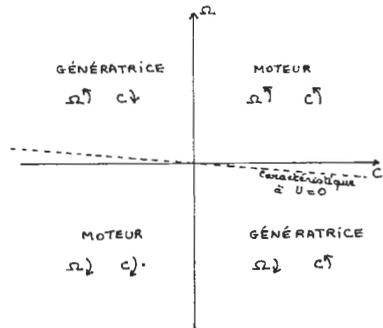
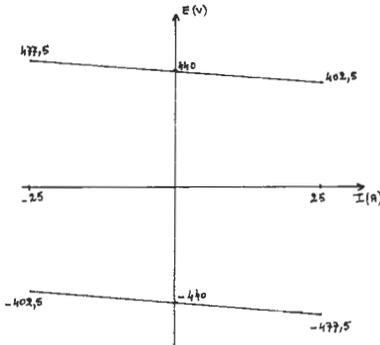
$C = \frac{29,5 \cdot 10^{-3} \cdot 600}{2\pi} \cdot I$   $C = 2,82 I$

1.4. On a :  $U = E + R_d I$

$\Rightarrow$

$$E = U - R_d I.$$

Droites parallèles.



Les caractéristiques mécaniques  $\Omega = f(C)$  dont les dtes précédentes avec changement d'échelle des axes  $E \rightarrow \Omega$ ,  $I \rightarrow C$  car coefficients de proportionnalité 2,82.

## 2. CONVERTISSEUR STATIQUE ALTERNATIF-CONTINU

### 2.1. Pont de Graëtz triphasé à 6 diodes

2.1.1. Pour que  $D_1$  conduise, il faut que  $v_1 > v_2$  et  $v_1 > v_3$ . Pour que  $D_2$  conduise, il faut que  $v_1 > v_j$  et  $v_i > v_k$ .

2.1.2. Pour que  $D_1$  conduise, il faut que  $v_i < v_j$  et  $v_i < v_k$ .

2.1.3.  $u_c(t) = v_{PN}(t) - v_{QN}(t)$ .

$$\bar{U}_c = \frac{6}{T} \int_{\frac{T}{12}}^{\frac{3T}{12}} (v_1 - v_2) dt = \frac{6}{T} \int_{\frac{T}{12}}^{\frac{3T}{12}} V \sqrt{2} \left( \sin \omega t - \sin \left( \omega t - 2\frac{\pi}{3} \right) \right) dt$$

$$\bar{U}_c = \frac{6}{T} \int_{\frac{T}{12}}^{\frac{3T}{12}} V \sqrt{2} \cdot 2 \cdot \sin \frac{2\pi}{3} \cos \left( \omega t - \frac{\pi}{3} \right) dt = \frac{V \sqrt{2} \cdot 6 \cdot 2}{2\pi} \cdot \omega \cdot \sin \frac{\pi}{3} \cdot \frac{1}{\omega} \left[ \sin \left( \omega t - \frac{\pi}{3} \right) \right]_{\frac{T}{12}}^{\frac{3T}{12}}$$

$$\bar{U}_c = \frac{V\sqrt{2}.6}{\pi} \sin \frac{\pi}{3} \underbrace{\left[ \sin \left( \frac{2\pi}{T} \times \frac{3T}{12} - \frac{\pi}{3} \right) - \sin \left( \frac{2\pi}{T} \times \frac{T}{12} - \frac{\pi}{3} \right) \right]}_{\sin \frac{\pi}{6} - \sin \left( -\frac{\pi}{6} \right) = 1}$$

$$\boxed{\bar{U}_c = \frac{6V\sqrt{2}}{\pi} \sin \frac{\pi}{3}} \quad \text{A.N : } \boxed{\bar{U}_c = 514,6 \text{ V}}$$

(ou calcul de  $\bar{V}_{PN}$  puis  $\bar{V}_{QN} = -\bar{V}_{PN} \Rightarrow \bar{U}_c = 2 \bar{V}_{PN}$ )

**Remarque :** Conduction continue car  $\forall t, E < u_c(t)$

## 2.2. Pont de Graëtz triphasé à 6 thyristors

### Conduction continue

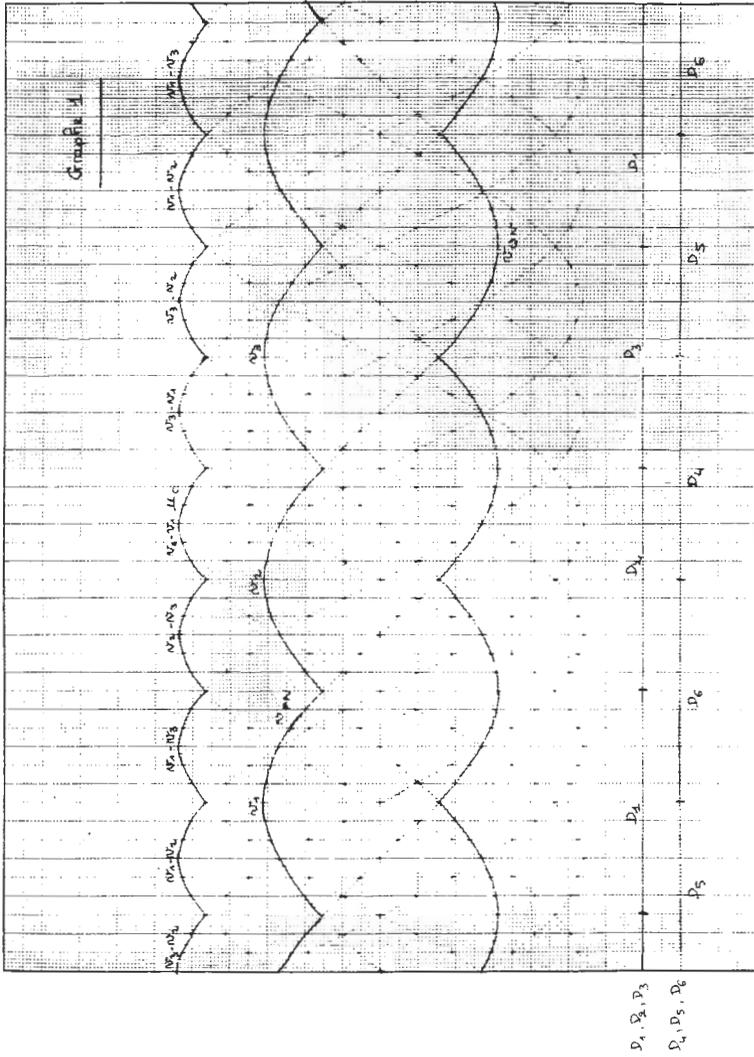
2.2.1. }  
2.2.2. } Courbes

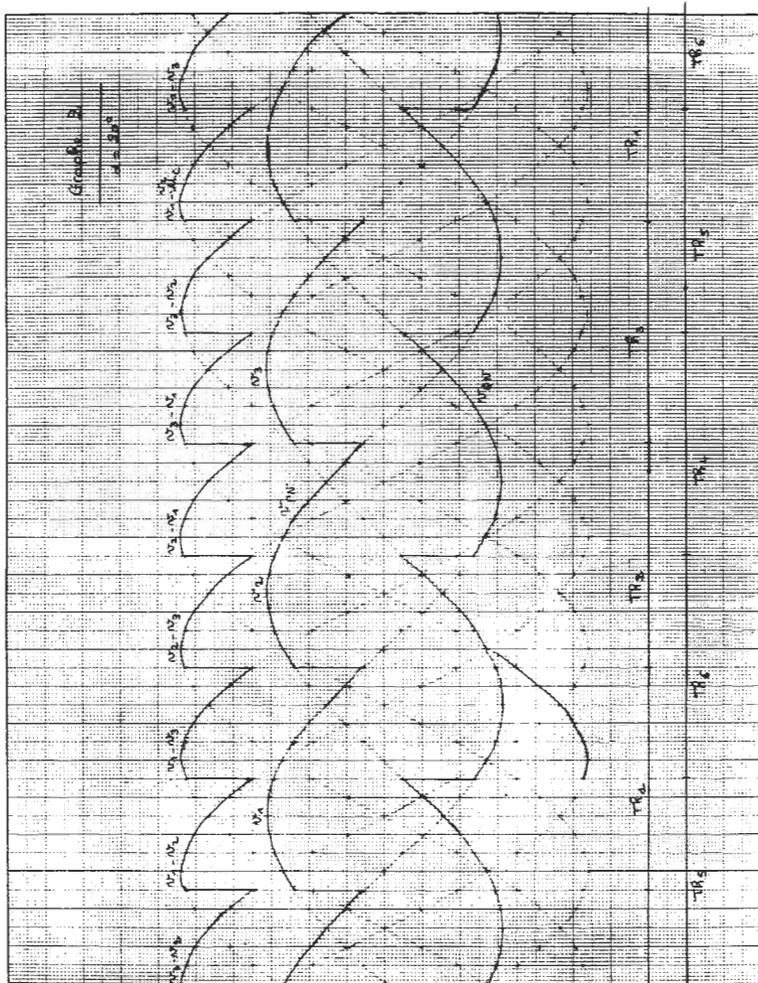
2.2.3. Pour  $\alpha = 20^\circ, \bar{U}_c > 0$  ; pour  $\alpha = 160^\circ, \bar{U}_c < 0$

2.2.4.  $\bar{V}_{PN}$  calculée pendant la conduction de  $Th_1$ .

$$\begin{aligned} \bar{V}_{PN} &= \left( \frac{T}{3} \right)^{-1} \int_{\frac{T}{12} + \alpha}^{\frac{5T}{12} + \alpha} v_1(t) dt = \frac{3}{T} V\sqrt{2} \cdot \frac{1}{\omega} \left[ -\cos \omega t \right]_{\frac{T}{12} + \alpha}^{\frac{5T}{12} + \alpha} \\ \Leftrightarrow \bar{V}_{PN} &= \frac{3 \cdot V\sqrt{2}}{2\pi} \left[ -\cos \left( \frac{5\pi}{6} + \alpha \right) + \cos \left( \frac{\pi}{6} + \alpha \right) \right] \\ &= \frac{3 \cdot V\sqrt{2}}{2\pi} \left[ -\cos \frac{5\pi}{6} \cos \alpha + \sin \frac{5\pi}{6} \sin \alpha + \cos \frac{\pi}{6} \cos \alpha + \sin \frac{\pi}{6} \sin \alpha \right] \end{aligned}$$

$$\boxed{\bar{V}_{PN} = \frac{3 V\sqrt{2}}{\pi} \sin \frac{\pi}{3} \cos \alpha}$$





IR<sub>1</sub>, IR<sub>2</sub>, IR<sub>3</sub>  
 IR<sub>4</sub>, IR<sub>5</sub>, IR<sub>6</sub>

IR<sub>6</sub>

IR<sub>5</sub>

IR<sub>4</sub>

IR<sub>3</sub>

IR<sub>2</sub>

IR<sub>1</sub>

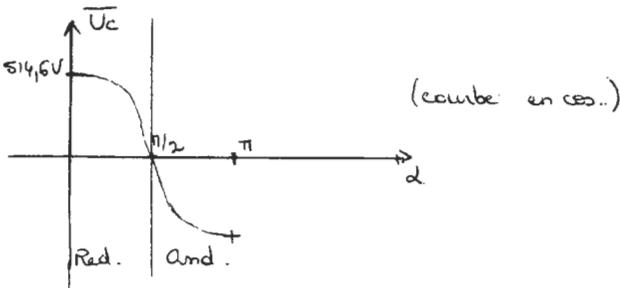


Par raison de symétrie :  $\bar{V}_{QN} = -\bar{V}_{PN}$

D'où  $\bar{U}_c = \bar{V}_{PN} - \bar{V}_{QN} = 2\bar{V}_{PN} \Leftrightarrow \bar{U}_c = \frac{6V\sqrt{2}}{\pi} \sin \frac{\pi}{3} \cos \alpha$

$\alpha = 20^\circ \Rightarrow \bar{U}_c = 483,6 \text{ V} > 0$  cf. question 2.2.3.

$\alpha = 160^\circ \Rightarrow \bar{U}_c = -483,6 \text{ V} < 0$  cf. question 2.2.3.



Pour  $\alpha = 0$ , on retrouve le  $\bar{U}_c$  du montage à diodes.

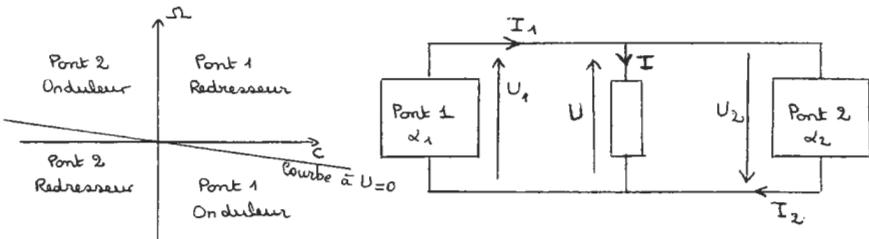
2.2.5. Pour  $\alpha = 20^\circ$ , montage redresseur

Pour  $\alpha = 160^\circ$ , montage onduteur

car  $\bar{U}_c$  change de signe, I restant unidirectionnel (thyristors).

### 3. ASSOCIATION MACHINE TOURNANTE CONVERTISSEUR STATIQUE

3.1.



Il faut  $\alpha_2 = \pi - \alpha_1$  car  $(\bar{U}_1 = -\bar{U}_2)$

### 3.2. Démarrage et fonctionnement en moteur

3.2.1. Au démarrage :  $U_1 = R_a I_1$

Démarrage à  $I_N \Rightarrow U_1 = 1,5 \cdot 25 = 37,5 \text{ V}$

Or  $U_1 = \frac{6}{\pi} \sin \frac{\pi}{3} V \sqrt{2} \cos \alpha_1$  D'où  $\alpha_1 = 85^\circ,8$

3.2.2.  $\Omega = 1360 \text{ tr/min} \Rightarrow E = 401,62 \text{ V} \Rightarrow U_1 = 439,12 \text{ V}$

$$\alpha_1 = 31^\circ,4$$

3.2.3. Si la conduction est supposée continue, on obtient (car  $\Omega(C)$  est une droite) :

$$\Omega_0 = 1487 \text{ tr/min} \quad (U = 439,12 \text{ V} = E \quad \text{car } I = 0)$$

**Remarque :** La conduction est en fait discontinue ( $I = 0$ ). On peut montrer que :  $E = V\sqrt{6} \sin(31^\circ,4 + 60^\circ) = 538,73 \text{ V}$ .

$$\Rightarrow \Omega_0 = 191,4 \text{ rd/s}$$

$$(1824 \text{ tr/min})$$

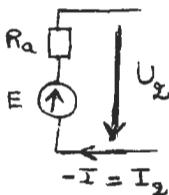
( $\Rightarrow$  écart de 20%)

### 3.3. Fonctionnement en récupération

3.3.1.  $\alpha_2 = \pi - \alpha_1$  car  $U_2$  symétrique  $\alpha_2 = 148^\circ,6$

3.3.2. On a  $U_2 = \frac{6}{\pi} \sin \frac{\pi}{3} V \sqrt{2} \cos \alpha_2 = -439,24 \text{ V}$

$$\Rightarrow E = -R_a I - U = 469,24 \text{ V}$$



$$-I = +20 \text{ A} = I_2 \Rightarrow \Omega_1 = 166,4 \text{ rd/s}$$

$$= 1589 \text{ tr/min}$$

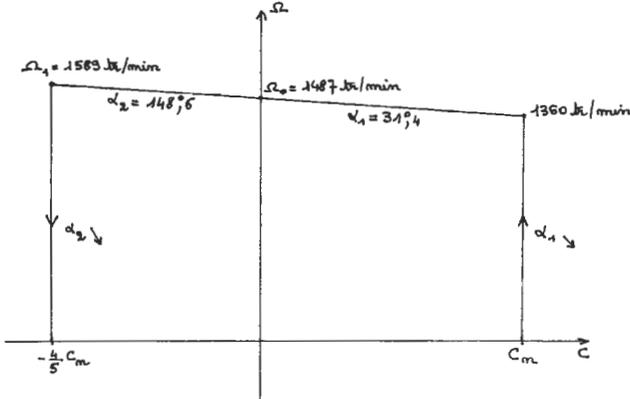
3.3.3. Vitesse nulle pour  $U_2 = -R_d I = +30 \text{ V}$ . ( $I = -20 \text{ A}$ )

d'où

$$\alpha_2 = 86^\circ,6$$

On constate bien que le pont 2 fonctionne en redresseur.

3.4. Conclusion



4. CAPTEUR DE COUPLE-JAUGES D'EXTENSOMÉTRIE

4.1. Pont de Wheatstone

$$V = E \left( \frac{R_4}{R_1 + R_4} - \frac{R_3}{R_2 + R_3} \right) = E \frac{R_2 R_4 - R_3 R_1}{(R_2 + R_3)(R_1 + R_4)}$$

4.2. Jauges

4.2.1. Pont à 2 jauges

On 
$$V = E \frac{(R + \Delta R)R - (R - \Delta R)R}{(2R + \Delta R)(2R - \Delta R)}$$

$$V = 2E \frac{R \cdot \Delta R}{4R^2 - (\Delta R)^2}$$

D'où si  $\Delta R \ll R$

$$V \sim E \frac{\Delta R}{2R}$$

4.2.2. Pont à 4 jauges

On a 
$$V = E \frac{(R + \Delta R)^2 - (R - \Delta R)^2}{4.R^2}$$

$$V = E \frac{\Delta R}{R}$$

⇒ Linéarité sans approximation.

4.2.3. Compensation thermique

On a 
$$V_P = E \cdot \frac{2R // 2R}{2R // 2R + R_N} = E \frac{R}{R + R_N}$$

$$V_A = \frac{R_3}{R_3 + R_2} V_P \quad V_B = \frac{R_4}{R_4 + R_1} V_P$$

D'où 
$$V_B - V_A = \frac{R_2 R_4 - R_3 R_1}{(R_2 + R_3)(R_1 + R_4)} V_P$$

⇔

$$V_B - V_A = E \frac{\Delta R}{R + R_N}$$

On a donc 
$$V_B - V_A = E \frac{R.K(T) \cdot \frac{\Delta l}{l}}{R + R_N} = E \frac{\Delta l}{l} \cdot \frac{K(T)R}{R + R_N}$$

**1ère méthode :**

$$\frac{R.K(T)}{R + R_N} = \frac{R_0 K_0 (1 + \alpha_R \Delta T)(1 + \alpha_K \Delta T)}{(R_0 + R_{N0}) \left( 1 + \frac{(R_0 \alpha_R + R_{N0} \alpha_N) \Delta T}{R_0 + R_{N0}} \right)}$$

⇒ Indépendant de  $\Delta T \Rightarrow \alpha_R + \alpha_K + \cancel{\alpha_R \alpha_K} \Delta T = \frac{R_0 \alpha_R + R_{N0} \alpha_N}{R_0 + R_{N0}}$

$$\Rightarrow \boxed{R_{NO} = \frac{R_0 \alpha_K}{\alpha_N - \alpha_K - \alpha_R}}$$

### 2ème méthode : Dérivée

$$V_B - V_A = \text{cste} \times \frac{(1 + \alpha_R \Delta T)(1 + \alpha_K \Delta T)}{R + R_N}$$

$$\frac{d(V_B - V_A)}{dT} = \text{cste} \frac{[R_0(1 + \alpha_R \Delta T) + R_{NO}(1 + \alpha_N \Delta T)][\alpha_R(1 + \alpha_K \Delta T) + \alpha_K(1 + \alpha_R \Delta T)]}{(R + R_N)^2}$$

$$- (1 + \alpha_R \Delta T)(1 + \alpha_K \Delta T)(R_0 \alpha_R + R_{NO} \alpha_N)$$

$$\frac{d(V_B - V_A)}{dT} = 0 \Leftrightarrow R_{NO} \alpha_R + \alpha_K R_0 + \alpha_K R_{NO} = R_{NO} \alpha_N$$

(en ne conservant que les termes csts, termes en  $\Delta T$  et  $\Delta T^2$  négligés)

$$\Rightarrow \boxed{R_{NO} = \frac{\alpha_K R_0}{\alpha_N - \alpha_K - \alpha_R}}$$

\* Si  $\alpha_K = 0$ , on trouve  $R_{NO} = 0$ .

Si  $\alpha_K = 0$ , on a  $\frac{\Delta R}{R} = K \frac{\Delta l}{l}$  indépendant de T

$$\Rightarrow V_B - V_A = E \frac{\Delta R}{R} \text{ indépendant de T}$$

dans le pont à  $R_{NO} = 0$ .

## 5. CAPTEUR DE VITESSE

### 5.1. Étude de la partie monostable et filtre

Les signaux  $v_A(t)$  et  $v_B(t)$  comportent 60 périodes/tour. Si le moteur tourne à  $N$  tr/mn, alors les signaux  $v_A(t)$  et  $v_B(t)$  ont  $60 \cdot N$  périodes par minute donc  $N$  périodes par seconde. On a donc :

Fréquence de  $v_A(t)$  = fréquence de  $v_B(t)$  =  $N$  (en Hz).

$N$  : vitesse du moteur en tr/mn.

#### 5.1.1. Étude de l'impulsion

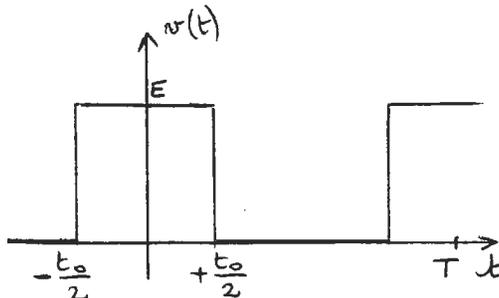
##### 5.1.1.1. Valeur moyenne de l'impulsion

$$V_o = \delta E = \frac{t_o E}{T} = t_o E \cdot N \Leftrightarrow \boxed{V_o = 5 t_o \cdot N}$$

Le rapport cyclique de l'impulsion est égal à 1 si :

$$T = t_o \Leftrightarrow N_o = \frac{1}{t_o} = \frac{1}{0,3921 \cdot 10^{-3}} = 2550 \text{ tr/mn}$$

5.1.1.2. On choisit l'origine des temps de manière à ce que la fonction soit paire. Donc le développement ne comportera que des termes en  $\cos n\omega t$ .



$$\bar{V}_A = E \cdot \delta : \text{valeur moyenne.}$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_0^T v(t) \cos n\omega t \, dt$$

$$= \frac{2E}{Tn\omega} \left( \left[ \sin n\omega t \right]_0^{\frac{t_0}{2}} + \left[ \sin n\omega t \right]_{T-\frac{t_0}{2}}^T \right)$$

$$\Leftrightarrow a_n = \frac{2E}{2\pi n} \cdot 2 \sin n \pi \frac{t_0}{T} \Leftrightarrow a_n = \frac{2E}{\pi n} \sin n \pi \delta$$

D'où :

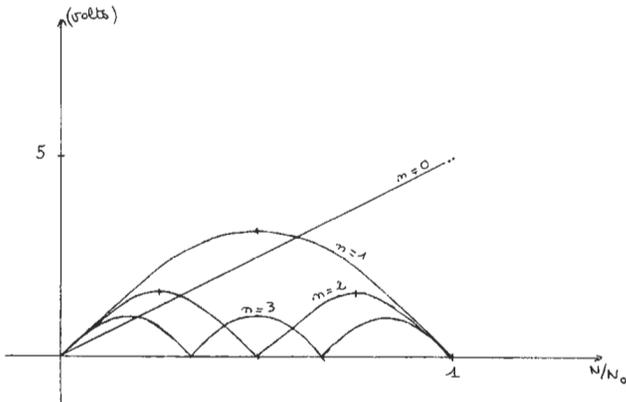
$$V_n = \frac{2E}{\pi n} \sin n \pi \delta = \frac{2E}{\pi n} \sin n \pi \frac{t_0}{T}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{V_n = \frac{2E}{\pi n} \sin n \pi \frac{N}{N_0} \quad V_0 = E \frac{N}{N_0}}$$

Quand le rapport cyclique est faible, on a :

$$v \approx E \delta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n\pi\delta \cdot 2E}{\pi n} \cos n\omega t$$

$$\boxed{v \approx E\delta + 2E \delta \sum_{n=1}^{\infty} \cos n\omega t}$$



$$V_1 = \frac{2E}{\pi} \sin \pi \frac{N}{N_0} = 3,18 \sin \pi \frac{N}{N_0}$$

$$V_2 = \frac{E}{\pi} \sin 2\pi \frac{N}{N_0} = 1,59 \sin 2\pi \frac{N}{N_0}$$

$$V_3 = \frac{2E}{3\pi} \sin 3\pi \frac{N}{N_0} = 1,06 \sin 3\pi \frac{N}{N_0}$$

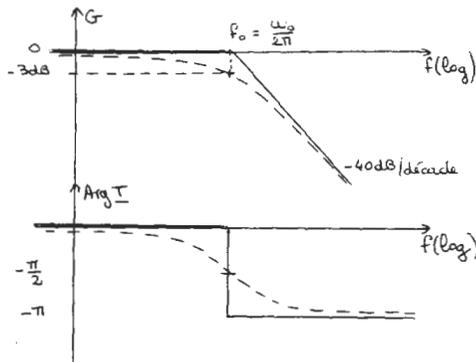
### 5.1.2. Étude du filtre

5.1.2.1. Soit A le point de liaison entre les 2 résistances R et le condensateur de capacité 2C. Soit  $\underline{V}_A$  la tension complexe entre ce point et la masse. On a :

$$\underline{V}_A = \frac{\frac{V}{R} + \frac{U}{R} + Uj2C\omega}{\frac{2}{R} + 2jC\omega} = \underline{U} \frac{R + \frac{1}{jC\omega}}{\frac{1}{jC\omega}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{V}{U} + \frac{U}{U} + \frac{U}{U} \cdot 2jRC\omega = \underline{U} (1 + jRC\omega)$$

$$\Leftrightarrow \frac{U}{V} = \underline{T} = \frac{1}{2(1 + jRC\omega)^2 - 1 - 2jRC\omega} = \frac{1}{1 + 2jRC\omega - 2R^2C^2\omega^2}$$



C'est donc la fonction de transfert d'un filtre passe bas du 2ème ordre :

$$\underline{T} = \frac{1}{1 + 2m j \frac{\omega}{\omega_0} + \left(\frac{j\omega}{\omega_0}\right)^2}$$

avec

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{2} RC}$$

$$m = \frac{\sqrt{2}}{2} \longrightarrow \text{courbe de gain} \\ \text{«maximalement plate»}.$$

$$5.1.2.2. \quad v_A(t) \sim E\delta + \frac{2E}{\pi} \sin \pi\delta \cos \frac{2\pi}{T} t$$

D'où

$$u(t) \approx E\delta + \frac{2E}{\pi} \sin \pi\delta | \underline{T}(j\omega) | \cos \left( \frac{2\pi}{T} t + \text{Arg}(\underline{T}(j\omega)) \right) \quad \text{pour } \omega = \frac{2\pi}{T}$$

Le rapport cyclique étant faible :

$$u(t) \sim E\delta + 2E\delta | \underline{T}(j\omega) | \cos \left( \frac{2\pi}{T} t + \text{Arg} \underline{T}(j\omega) \right)$$

L'erreur sur la vitesse sera inférieure à 2% si :

$$2 | \underline{T}(j\omega) | < 2\% \quad \text{car alors } u(t) \sim E\delta \sim kN \text{ à moins de } 2\% \text{ près.}$$

Donc :

$$\frac{1}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right)^2 + 2\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}} < 1\% \\ \Leftrightarrow 1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^4 > 10\,000 \Leftrightarrow \boxed{\frac{\omega}{\omega_0} > 10}$$

Or  $\omega_0 = \omega$  coupure à -3dB car  $m = \frac{\sqrt{2}}{2}$  (voir courbe de gain).

Donc :  $\frac{2\pi \cdot 120}{2\pi f_c} > 10 \Leftrightarrow \underline{\underline{12\text{Hz} > f_c}}$  (car  $\omega = 2\pi \cdot N$ ,  $N$  : tr/mn).

On doit donc avoir  $f_c < 12\text{Hz} \Leftrightarrow \frac{1}{2\pi \cdot 12} < RC \cdot \sqrt{2}$   
 $\Leftrightarrow 9,38 \cdot 10^{-3} < RC$

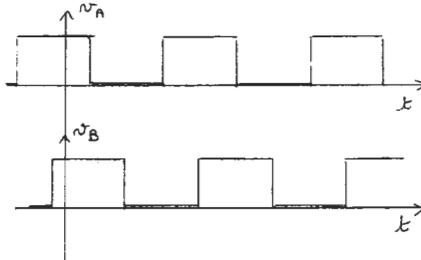
On peut choisir  $R = 100\text{k}\Omega \quad \Rightarrow \quad RC = 10^{-2} \text{ s.}$   
 $C = 100\text{nF}$

## 5.2. Étude de la bascule $D_+$ amplificateur

### 5.2.1. Étude des signaux $v_A(t)$ et $v_B(t)$

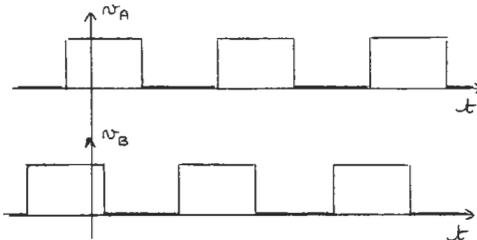
5.2.1.1. 2 surfaces translucides se trouvant dans la fourche optique,  $v_A$  et  $v_B$  sont à l'état haut = 5 V (transistors des optocoupleurs passants).

#### 5.2.1.2. Rotation dans le sens 1



Décalage d'un quart de période

Rotation dans le sens 2



Décalage d'un quart de période

## 5.2.2. Étude de la bascule D

Quand le groupe tourne dans le sens 1,  $v_B = 0$  aux fronts montants de  $v_A$  donc la sortie de la bascule D est à 5 V.

Quand le groupe tourne dans le sens 2,  $v_B = 5V$  aux fronts montants de  $v_A$  donc la sortie de la bascule D est à 5 V.

Sens 1 :

$$v_G = 0 - 12 \frac{15}{39 + 15} = -3,33V$$

Sens 2 :

$$v_G = 5 \cdot \frac{39}{39 + 15} - 12 \cdot \frac{15}{39 + 15} = 0,28V$$

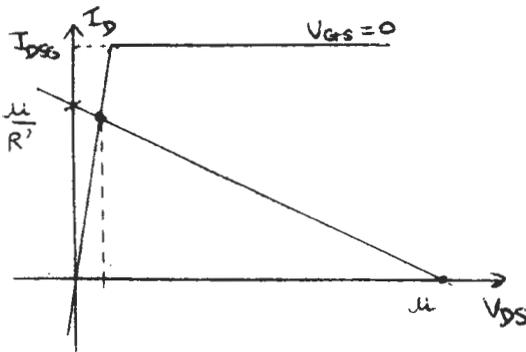
## 5.2.3. Étude de l'amplificateur

Sens 1 :  $v_G = -3,33V < 3V$  donc le TEC est bloqué.

Donc  $v_+ = u = v_-$ , il n'y a donc pas de courant dans les résistances R' d'où  $u_S = u \approx E \frac{N}{N_0}$

Sens 2 :  $v_G = 0,28V$ , le TEC est donc passant  $I_{DSS}$  étant supérieur à  $\frac{E}{R'}$ , il est supérieur à  $\frac{u}{R'}$ .

Donc la dte de charge du circuit de sortie du TEC coupe la caractéristique à  $v_{GS} \sim 0$  près de l'axe des ordonnées d'où  $v_{DS} \sim 0$ .

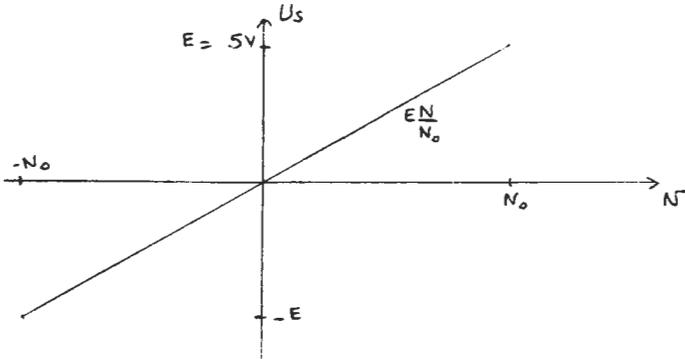


$$v_+ = v_{DS} = 0 = v_-$$

D'où

$$u_S = -u \sim -E \frac{N}{N_0}$$

## 5.3. Synthèse



Au voisinage de 0 la caractéristique est idéalisée. En réalité, le filtre ne peut plus supprimer les termes autre que le continu dans  $v(t)$ .

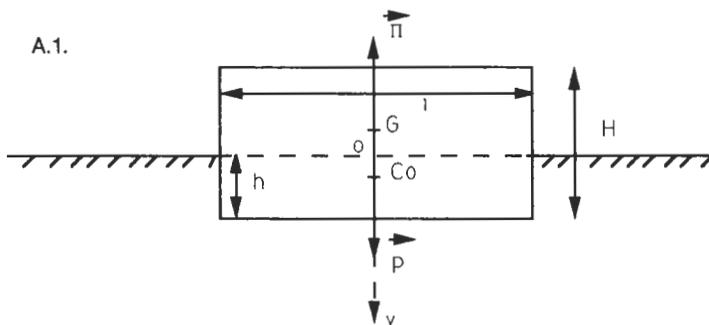
Par Françoise MONERAU  
69760 Limonest

**C.A.P.E.S.**  
**(Concours Interne)**  
 OPTIONS : CHIMIE  
 PHYSIQUE ET ÉLECTRICITÉ APPLIQUÉE  
 Épreuve : Commune

---

**A. MÉCANIQUE**

A.1.



Si  $\vec{\Pi}$  représente la poussée d'Archimède et  $\vec{P}$  le poids du navire, les conditions d'équilibre sont les suivantes :

$$\vec{P} + \vec{\Pi} = \vec{0} \quad (1)$$

et  $\vec{P}$  et  $\vec{\Pi}$  ont même droite d'action (G et  $C_o$  sont sur la même verticale). En projetant (1) sur l'axe Gy, on obtient :

$$h = \frac{\rho}{\rho_o} H \quad (2)$$

La masse du navire est  $m = \rho l L H$  soit, compte-tenu de (2)  $m = l L \rho_o h$ ,  $m = kh$ . La lecture de h permet de connaître m.

**Application numérique :**  $k = L l \rho_o = 2.10^4 \text{ kg/m}$ .

Si  $h = 0,3 \text{ m} \Rightarrow m = 6000 \text{ kg}$  et  $\rho = 200 \text{ kg/m}^3$ .

A.2.

On applique le théorème du mouvement du centre d'inertie d'un solide :

$$m \vec{a}_G = \vec{P} + \vec{\Pi} \quad (3)$$

On appelle  $G_0$  la position de  $G$  à l'équilibre, et on pose  $y = \overline{G_0G}$ .

On projette la relation (3) sur l'axe  $Oy$  :

$$m\ddot{y} = HL\rho g - (h+y)L\rho_0g$$

Compte-tenu de (2), il vient :

$$\ddot{y} + \frac{\rho_0 g}{\rho H} y = 0 \quad (4)$$

C'est l'équation d'un mouvement oscillatoire de période :

$$T = 2\Pi \sqrt{\frac{\rho H}{\rho_0 g}} \quad (5)$$

**Application numérique :**  $T = 1,1 \text{ s}$

A.3.

a -

$$\text{Rectangle ABDE} \left\{ \begin{array}{l} \text{longueur } \ell \\ \text{largeur } h = \frac{\ell}{2} \tan \theta \\ \text{aire } S_1 = \ell \left( h - \frac{\ell}{2} \tan \theta \right) \end{array} \right.$$

$$\text{Coordonnées du centre d'inertie } C_1 \left\{ \begin{array}{l} X_{c1} = 0 \\ Y_{c1} = \frac{h}{2} + \frac{\ell}{4} \tan \theta \end{array} \right.$$

$$\text{Triangle AEF} \left\{ \begin{array}{l} \text{hauteur } \ell \\ \text{base } \ell \tan \theta \\ \text{aire } S_2 = \frac{\ell^2}{2} \tan \theta \end{array} \right.$$

$$\text{Coordonnées du centre d'inertie } C_2 \left\{ \begin{array}{l} X_{c2} = \frac{\ell}{6} \\ Y_{c2} = \frac{\ell}{6} \tan \theta \end{array} \right.$$

Le centre d'inertie C du trapèze ABDF est déterminé par la relation :

$$\boxed{\text{Aire du trapèze} \times \vec{OC} = \text{aire du triangle} \times \vec{OC}_2 + \text{aire du rectangle} \times \vec{OC}_1} \quad (6)$$

On obtient alors :  $X_c = \frac{\ell^2 \tan \theta}{12 h}$      $Y_c = \frac{h}{2} - \frac{\ell^2 \tan^2 \theta}{24 h}$

b - On a :  $\tan \theta = \frac{X_c}{Y_c - \overline{OM}}$

De cette relation, on tire :

$$\boxed{Y_M = \overline{OM} = \frac{h}{2} - \frac{\ell^2}{12 h} \left( 1 + \frac{\tan^2 \theta}{2} \right)} \quad (7)$$

Si  $\theta$  est inférieur à  $10^\circ$ ,  $\frac{\tan^2 \theta}{2}$  est inférieur à  $1,6 \cdot 10^{-2}$  et (7) peut s'écrire :

$$\boxed{Y_M \approx \frac{h}{2} - \frac{\ell^2}{12 h}} \quad (8)$$

Le point M est alors considéré comme fixe sur OY.

Le moment du couple de redressement formé par  $\vec{P}$  et  $\vec{\Pi}$  est égal, en projection sur OZ, à  $\mathcal{M} = \overline{GM} \times P \sin \theta = (\overline{OM} - \overline{OG}) P \sin \theta$ .

Lorsque  $\theta$  est petit, on obtient :

$$\boxed{\mathcal{M} = - \left( \frac{h}{2} - \frac{H}{2} + \frac{\ell^2}{12 h} \right) P \theta} \quad (9)$$

La condition d'équilibre stable est que le couple  $(\vec{P}, \vec{\Pi})$  soit un couple de rappel c'est-à-dire que  $\overline{GM}$  soit négatif et donc que le métacentre M soit au-dessus de G.

c - La condition  $\overline{GM} < 0$  s'écrit :

$$\frac{h}{2} - \frac{H}{2} + \frac{\ell^2}{12 h} > 0 \quad (10)$$

En remplaçant  $h$  par son expression tirée de (2), il vient :

$$\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2 - \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) + \frac{\ell^2}{6H^2} > 0 \quad (11)$$

Dans le cas étudié ici  $\rho/\rho_0 = 0,2$  et  $\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2 - \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) + \left(\frac{\ell^2}{6H^2}\right) = 0,3 \geq 0$ .  
Inégalité vérifiée.

d - Si la cargaison est mal arrimée,  $G$  se déplace. Le couple peut devenir couple de chavirement.

e - Le théorème du moment cinétique appliqué au navire mobile autour d'un axe fixe s'exprime par :

$$J \ddot{\theta} = \overline{GM} P \sin \theta \approx - |GM| P \theta$$

$$\ddot{\theta} + \frac{|GM| P}{J} \theta = 0 \quad (12)$$

C'est l'équation d'un mouvement oscillatoire de période :

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{J}{mg |GM|}} \quad (13)$$

Plus le navire est stable, plus  $|GM|$  est grand et plus  $T$  est petit.

## B. THERMODYNAMIQUE

B.1. a -

Parties	Rôle - Transformation	Échange d'énergie
Compresseur	Comprime la vapeur Transformation $\approx$ adiabatique	Le fluide reçoit du travail Pas d'échange de chaleur
Condenseur	Liquéfaction	Le fluide cède de la chaleur au milieu extérieur
Détendeur	Refroidissement du fluide Transformation $\approx$ adiabatique	Pas d'échange de chaleur
Évaporateur	Vaporisation	Le fluide reçoit de la chaleur du milieu extérieur

b - Système thermodynamique S : fluide frigorigène qui décrit des cycles en échangeant de la chaleur et du travail avec le milieu extérieur.

- Conventions : on compte positivement le travail et la chaleur reçus par le système.
- Le système : reçoit le travail  $W$  dans le compresseur ( $W > 0$ )  
cède de la chaleur  $Q_1$  dans le condenseur ( $Q_1 < 0$ )  
reçoit de la chaleur  $Q_2$  dans l'évaporateur ( $Q_2 > 0$ )

**Énoncé du premier principe de la thermodynamique :** Si un système évolue d'un état initial I à un état final F en échangeant avec le milieu extérieur une quantité de chaleur  $Q$  et un travail  $W$ , il existe une fonction

d'état  $U$ , appelée énergie interne telle que  $U_F - U_I = W + Q$

Pour une transformation cyclique  $U_F = U_I$  donc  $W + Q = 0$ .

Ici, on a donc :  $W + Q_1 + Q_2 = 0$

B.2.

$$a - \quad \delta Q = CdT = - a C (T - T_1) dt \quad (1)$$

d'où :

$$\frac{dT}{dt} + a (T - T_1) = 0 \quad (2)$$

En intégrant cette équation, avec la condition  $T = T_2$  à  $t = 0$ , on obtient :

$$T = T_1 - (T_1 - T_2) e^{-at} \quad (3)$$

b - D'après (2), on voit que la dimension de  $a$  est l'inverse d'un temps.

Sachant que  $T = T'$  pour  $t = t_1 = 6h$ , on obtient :

$$a = \frac{1}{t_1} \ln \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T'} \right) \quad (4)$$

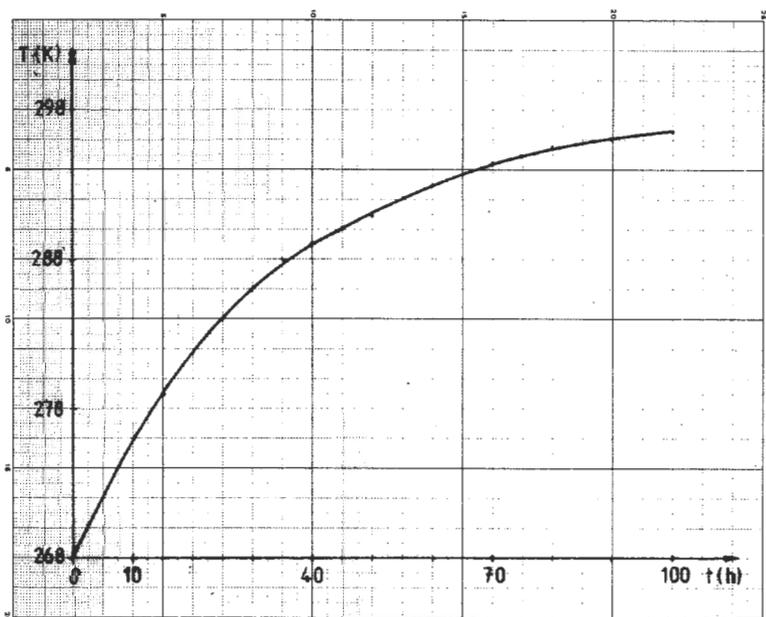
**Application numérique :**  $a \approx 0,03 \text{ h}^{-1}$  ou  $a \approx 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

$$c - (3) \text{ s'écrit : } T = 298 - 30 e^{-0,03 t} \quad (5) \text{ (avec } t \text{ en h)}$$

Donnons quelques valeurs :

t(h)	T (K)
5	272
30	286
50	291
100	296,5

On obtient la courbe ci-dessous.



B.3.

$$e = \frac{Q_2}{W}$$

$Q_2$  : quantité de chaleur reçue par le fluide pendant le temps  $\Delta t$  c'est-à-dire quantité de chaleur qui pénètre dans le réfrigérateur pendant  $\Delta t$ .  
D'après (1), on a :

$$Q_2 = a C (T_1 - T_2) \Delta t$$

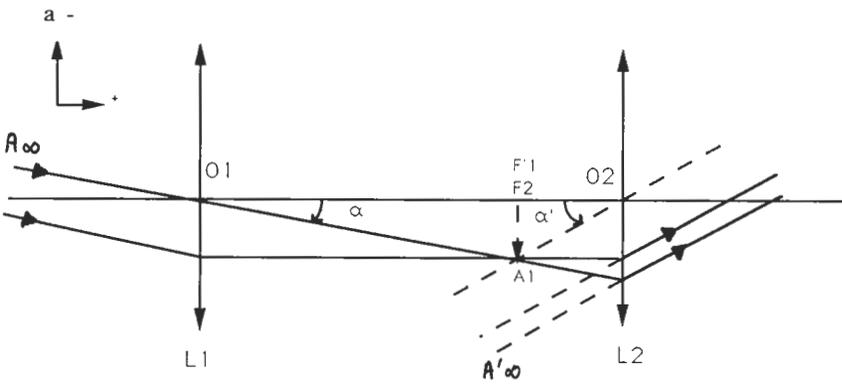
Et  $W = P \cdot \Delta t$  où  $P$  est la puissance. On obtient pour  $P$  :

$$P = \frac{a C (T_1 - T_2)}{e} \quad (6)$$

**Application numérique :  $P = 16,8 \text{ W}$**

### C. OPTIQUE

C.1.



b - Un système est afocal lorsqu'il transforme un faisceau d'entrée parallèle en un faisceau de sortie parallèle.

c - Le grandissement angulaire est défini par :

$$G_1 = \frac{\alpha'}{\alpha}$$

D'après la construction précédente, on a les relations :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{F_1' A_1}{O_1 F_1'} \quad \operatorname{tg} \alpha' = \frac{F_1' A_1}{O_2 F_2}$$

Les angles  $\alpha$  et  $\alpha'$  étant petits (conditions de Gauss), les relations précédentes s'écrivent :

$$\alpha \approx \frac{F_1' A_1}{f_1} \quad \alpha' \approx \frac{F_1' A_1}{-f_2}$$

Il vient alors :

$$G_1 = -\frac{f_1}{f_2}$$

**Application numérique :**  $G_1 = -50$  (l'image est renversée par rapport à l'objet). Une autre indication portée sur la lunette est le diamètre de l'objectif. Il doit être aussi grand que possible pour capter le maximum de lumière. On peut également trouver sur une lunette astronomique l'indication de son champ. Le champ d'une lunette astronomique est la région de l'espace qui est visible à travers l'instrument. Il est représenté par le cône dans lequel doit se trouver un point objet pour être vu à travers l'instrument. On le mesure par l'angle au sommet de ce cône.

### C.2.

a - Pour la lentille  $L_3$ , nous avons les relations suivantes :

$$\boxed{\gamma_3 = \frac{\overline{B_2 A_2}}{\overline{F'_1 A_1}} = \frac{\overline{O_3 B_2}}{\overline{O_3 F'_1}}} \quad (1)$$

$$\boxed{\frac{1}{\overline{O_3 B_2}} - \frac{1}{\overline{O_3 F'_1}} = \frac{1}{\overline{O_3 F''_3}}} \quad (2)$$

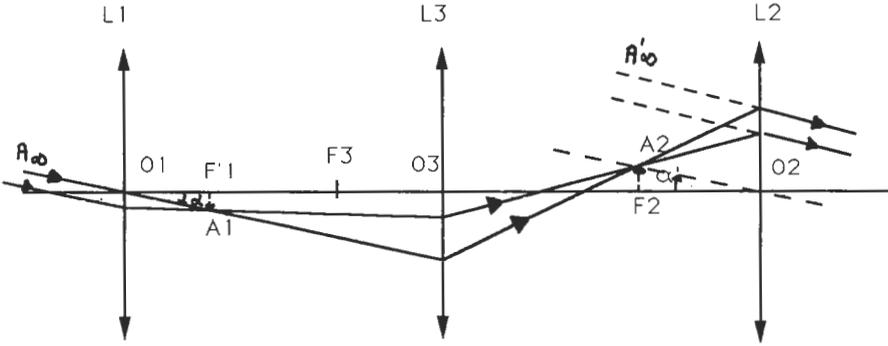
$B_2$  est l'image de  $F'_1$  dans  $L_3$ .

L'image est réelle et donc  $\overline{O_3 B_2}$  est positif. Deux cas sont alors possibles :

Si  $\gamma_3 = +2$ , d'après (1) et (2) on obtient  $\overline{O_3 B_2} = -2$  cm, ce qui est contraire à l'hypothèse.

Si  $\gamma_3 = -2$ , on trouve  $\overline{O_3 B_2} = 6$  cm et  $\overline{O_3 F''_3} = -3$  cm. Solution acceptable.

La lentille  $L_3$  doit être placée à +3 cm du foyer image de l'objectif. Il faudra déplacer  $L_2$  de telle sorte que la deuxième image intermédiaire ( $B_2 A_2$ ) se forme dans le plan focal objet de  $L_2$ .



Initialement, la lunette avait une longueur  $O_1 O_2$  de 102 cm, maintenant on a  $O_1 O_2 = 111$  cm (= 100+3+6+2).

Le nouveau grossissement  $G_2$  se calcule ainsi :

$$G_2 = \frac{\alpha'}{\alpha}$$

$$\alpha \approx \frac{\overline{F'_1 A_1}}{O_1 F'_1} \quad \alpha' \approx \frac{\overline{F_2 A_2}}{O_2 F_2}$$

$$G_2 = \frac{\overline{F_2 A_2}}{\overline{F'_1 A_1}} \cdot \frac{\overline{O_1 F'_1}}{O_2 F_2}$$

Le rapport  $\frac{\overline{F_2 A_2}}{\overline{F'_1 A_1}}$  représente le grandissement  $\gamma_3$  et  $L_3$ , soit :

$$G_2 = - \gamma_3 \frac{f'_1}{f'_2} = \gamma_3 G_1$$

**Application numérique :**  $G_2 = 100$

**Avantages du système :** le grandissement angulaire est augmenté et l'image est droite par rapport à l'objet.

b - Dans les «jumelles à prismes» les prismes sont à réflexion totale. Ces prismes sont au nombre de deux par lunette, et leurs arêtes sont orthogonales. Ils jouent le rôle de miroirs et redressent l'image. Les avantages de ces jumelles sont principalement l'encombrement réduit et la sensation de relief.

## D. ÉLECTRICITÉ

D.1.

La représentation graphique  $\mathcal{P} = f(I)$  est obtenue en effectuant le produit  $U_{PN} \times I$  (l'échelle choisie pour  $\mathcal{P}$  est la même que pour  $U_{PN}$ ).

Sur la courbe, on lit  $\mathcal{P}_{\max} \approx 17,5 \text{ W}$ , le domaine de fonctionnement étant :

$$2 \text{ A} \leq I \leq 2,1 \text{ A}$$

$$8,2 \text{ V} \leq U_{PN} \leq 8,7 \text{ V}$$

Le rendement énergétique  $\rho$  est défini par le rapport  $\frac{\mathcal{P}_{\max}}{\mathcal{P}_\ell}$ ,  $\mathcal{P}_\ell$  étant la puissance lumineuse reçue par un panneau. Le calcul de  $\mathcal{P}_\ell$  donne :

$$\mathcal{P}_\ell = E_1 \times \frac{\Pi d^2}{4} \times 18 = 141,3 \text{ W}$$

d étant le diamètre d'une cellule.

Le rendement est alors :

$$\rho = \frac{17,5}{141,3} = 0,124 = 12,4 \%$$

D.2.

a - On construit la caractéristique des 2 panneaux montés en série en multipliant par 2 la valeur de  $U_{PN}$  obtenue pour une valeur de I. On trace sur le même graphe la droite  $U = RI = 5I$ . On obtient alors les coordonnées du point de fonctionnement A :

$$I_A \approx 2,2 \text{ A} \quad U_A \approx 11,1 \text{ V}$$

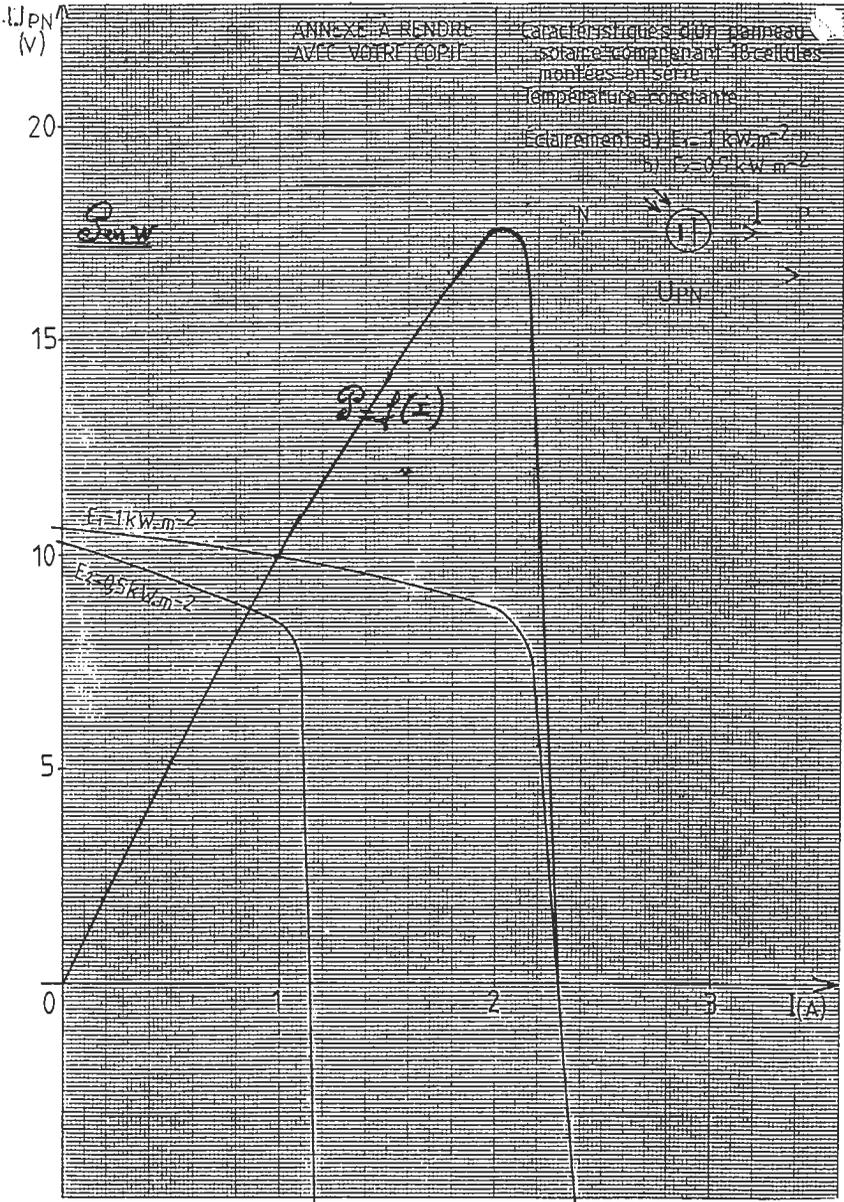
Chaque panneau fournit une puissance :

$$P_1 = 2,22 \times 5,55 = 12,2 \text{ W}$$

b - On trace la caractéristique des 2 panneaux en série, en prenant, pour une valeur de I fixée, la somme des tensions obtenues sur la caractéristique correspondant à  $E_1$  et sur la caractéristique correspondant à  $E_2$ .

L'intersection de cette caractéristique avec la droite  $U = 5I$  nous donne les coordonnées du point de fonctionnement B.

$$I_B \approx 1,18 \text{ A} \quad U_B \approx 5,9 \text{ V}$$



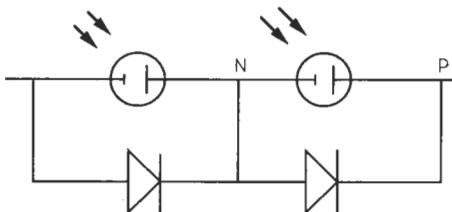
Tension aux bornes des panneaux : le plus éclairé  $U_1 = 9,8 \text{ V}$   
le moins éclairé  $U_2 = -3,9 \text{ V}$

Les puissances mises en œuvre sont alors :

$P_1 = 11,6 \text{ W}$	$P_2 = -4,6 \text{ W}$
------------------------	------------------------

La puissance totale étant  $P_T = 7 \text{ W}$ . Le panneau le moins éclairé consomme de l'énergie au lieu d'en produire (il fonctionne en récepteur).

c - Il convient de mettre des diodes en dérivation aux bornes des panneaux.



Si  $V_p - V_N > 0$  la diode ne conduit pas.

Dès que  $V_p - V_N$  s'annule, la diode court-circuite le panneau. Les tensions sont alors : le moins éclairé  $U_2 = 0 \text{ V}$   
le plus éclairé  $U_1 = 9 \text{ V}$

L'intensité est de  $1,8 \text{ A}$ . Les valeurs de  $U_1$  et de  $I$  sont les coordonnées du point d'intersection de la caractéristique correspondant à  $E_1$  et de la droite  $U = 5I$ .

La puissance totale fournie est alors :  $P_T = 9 \times 1,8 = 16,2 \text{ W}$

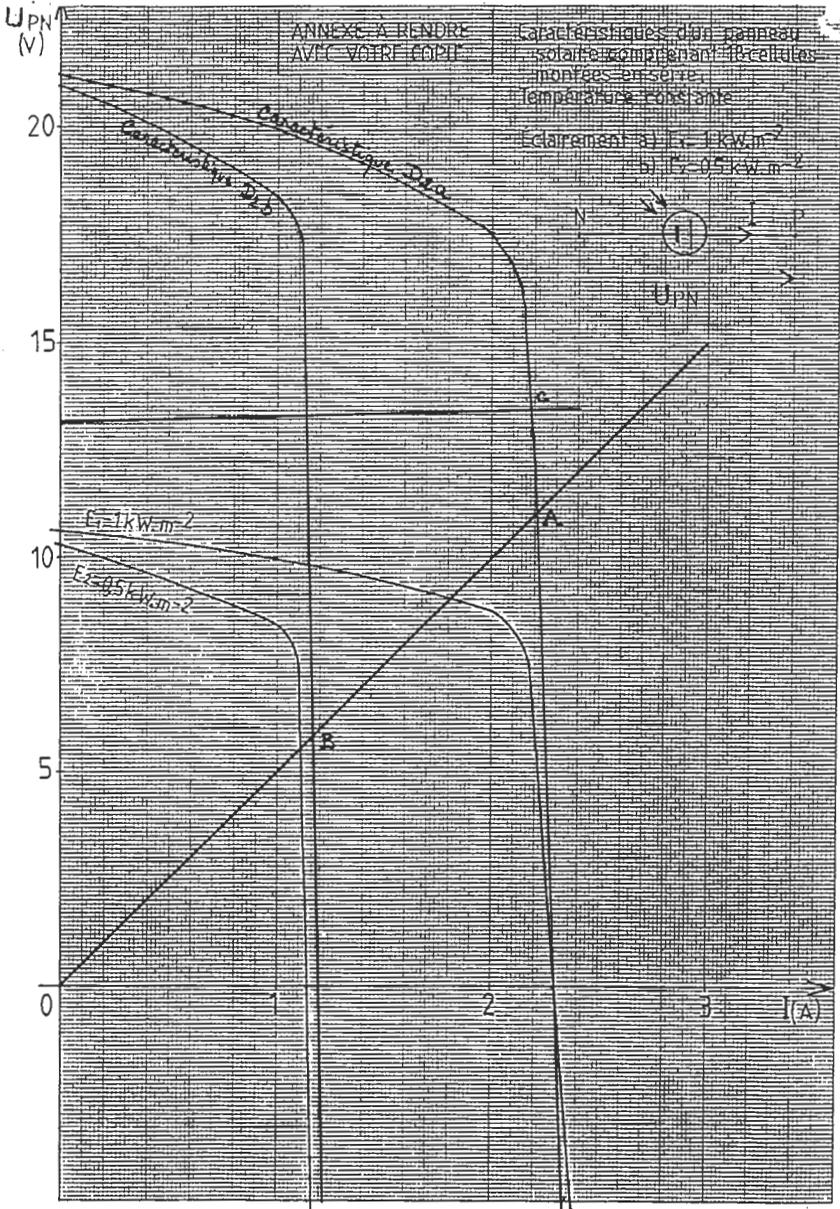
D.3.

a - Aux bornes de la batterie  $U = \Sigma e' + I \Sigma r = 13,2 + 0,12 I$ .  
On trace cette droite sur le graphe, l'intersection avec la caractéristique de la question D.2.a. nous donne le point de fonctionnement C :

$$I_C \approx 2,2 \text{ A} \qquad U_C \approx 13,5 \text{ V}$$

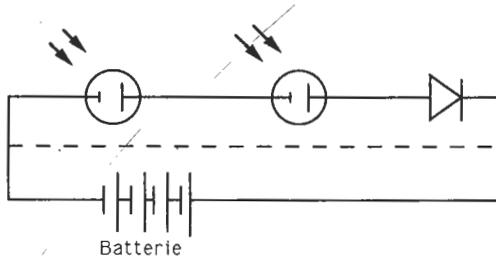
Le temps de charge est alors :

$t = \frac{Q}{I_C} = 30\text{h}$
----------------------------------



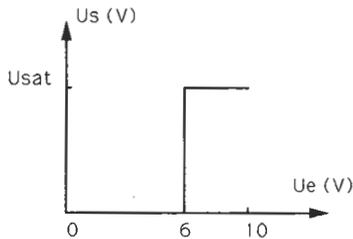
b - Pour que la charge se fasse en 10 heures environ, il faut tripler l'intensité et donc disposer en parallèle au moins 3 séries de 2 panneaux.

c - Si l'éclairement diminue fortement, la batterie se décharge dans les panneaux. Il faut donc prévoir des diodes ;



D.4.

a - L'amplificateur opérationnel fonctionne en comparateur :



b - La diode Zener  $D_z$  sert de référence de tension. On a  $U_r = U_- = U_z$ .

$$\text{De plus } U_+ = U_{AB} \frac{R_2}{R_1 + R_2}$$

Il y a changement de régime de fonctionnement de l'A.O. si  $U_- = U_+$  soit pour :

$$R_2 = \frac{U_z}{U_{AB} - U_z} R_1 = 1,75 \text{ k}\Omega$$

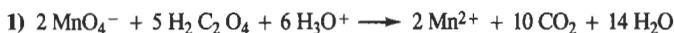
Si  $U_{AB}$  dépasse la valeur de 14 V, alors  $U_+ > U_-$  et  $\epsilon > 0$ . La tension de sortie est alors égale à  $U_{sat} \approx V = U_{AB}$ . Le transistor T est débloqué et le relais est enclenché, coupant le circuit de charge. Le courant de sortie de l'A.O. est faible. Il permet de débloquent le transistor qui fournit un courant collecteur suffisant pour faire fonctionner le relais.

R. GENTRIC et D. THOUROUDE

**C.A.P.E.S.**  
 (Concours Interne)  
 OPTION : CHIMIE  
 Épreuve : Commune

**Partie A : exploitation d'un sujet de baccalauréat**

1. CORRIGÉ DE L'EXERCICE



2) b -

$$v = \frac{d[\text{Mn}^{2+}]}{dt}$$

Par mesure de la pente de la tangente à la courbe tracée au a., on trouve environ :

$$v = 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ pour } t = 285 \text{ s.}$$

c - Soit  $n_0$  la quantité initiale en moles d'ions  $\text{MnO}_4^-$ , dans la solution.  
 $n_0 = 5.10^{-5} \text{ mol.}$

Soit  $n_{\text{Mn}^{2+}}$  la quantité d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  formés à l'instant  $t$ . A  $t$ , la quantité d'ions  $\text{MnO}_4^-$  restant est :

$$n_{\text{MnO}_4^-} = n_0 - n_{\text{Mn}^{2+}}$$

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{n_0 - n_{\text{Mn}^{2+}}}{V} = \frac{n_0}{V} - [\text{Mn}^{2+}]$$

$$\text{A } 285 \text{ s, } [\text{MnO}_4^-] = \frac{5.10^{-5}}{0,1} - 3,3.10^{-4} = 1,7.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

d - La réaction est autoaccélérée par les ions  $\text{Mn}^{2+}$ . La vitesse augmente avec la concentration en  $\text{Mn}^{2+}$  au début de la réaction, puis diminue par consommation des réactifs. La courbe présente donc un point d'inflexion.

## 2. QUESTIONS SUR L'EXERCICE

2.1.

a -

$$\begin{cases} \Delta G^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = -5 \mathcal{F} E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} \\ \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O} \\ \Delta G^\circ_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = -2 \mathcal{F} E^\circ_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \\ 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 2\Delta G^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - 5\Delta G^\circ_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \\ &= -10 \mathcal{F} [E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E^\circ_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}] \end{aligned}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \text{ d'où } \ln K = \frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{10 \mathcal{F}}{RT} \cdot 2 \approx 780$$

La réaction est totale.

$$b - E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = -0,49 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{CO}_2]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{finale}} = \frac{10^{-1}}{2} - \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2}$$

$$[\text{CO}_2]_{\text{finale}} = 5 \cdot \frac{10^{-3}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{finale}} = 10^{-2}$$

La réaction est totale et l'acide oxalique est en excès.

$$E_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = -0,73 \text{ V} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$$

2.2.

a -

$$v_{\text{MnO}_4^-} = - \frac{d[\text{MnO}_4^-]}{dt} = v_{\text{Mn}^{2+}}$$

$$v_{\text{CO}_2} = 5 v_{\text{Mn}^{2+}}$$

b - Un système fermé n'échange pas de matière avec l'extérieur.

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Mn}^{2+}]}{dt}$$

2.3.

a - L'ordre partiel par rapport à A est le coefficient a. L'ordre global de la réaction est la somme des ordres partiels, ici a + b.

b - Dans une réaction d'ordre simple, les ordres partiels par rapport aux réactifs sont égaux aux coefficients stoechiométriques.

Une réaction élémentaire s'effectue en un seul acte réactionnel, elle est toujours d'ordre simple.

Une réaction d'ordre simple n'est pas nécessairement élémentaire.

c - Synthèse du bromure d'hydrogène HBr, synthèse de l'eau...

d -  $k = A e^{-E/RT}$ , E étant l'énergie d'activation de la réaction.

2.4.

$$a - v = k(a_0 - x)(b_0 + x)$$

$$b - \frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)(b_0 + x)$$

$$c - \frac{db}{dt} = \frac{dx}{dt} \implies \frac{d^2b}{dt^2} = \frac{d^2x}{dt^2} = k(a_0 - b_0 - 2x)$$

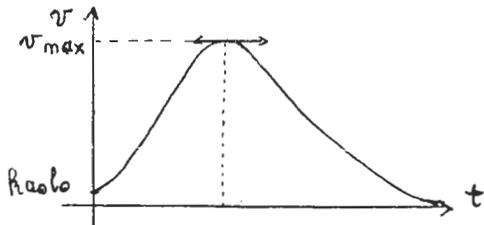
$$\frac{d^2b}{dt^2} = 0 \text{ si } x = \frac{a_0 - b_0}{2}$$

$b_0$  étant négligeable devant  $a_0$ , x est voisin de  $\frac{a_0}{2}$  et la courbe  $b = f(t)$  a un point d'inflexion pour :

$$b = b_0 + \frac{(a_0 - b_0)}{2} = \frac{a_0 + b_0}{2} \approx \frac{a_0}{2}$$

courbe  $v = g(t)$

$$v_{\max} = k \frac{(a_0 + b_0)^2}{4}$$



$$d \cdot \frac{dx}{(a_0 - x)(b_0 + x)} = \left( \frac{dx}{a_0 - x} + \frac{dx}{b_0 + x} \right) \frac{1}{(a_0 + b_0)} = k dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{a_0 - x} + \int_0^x \frac{dx}{b_0 + x} = \int_0^t k(a_0 + b_0) dt$$

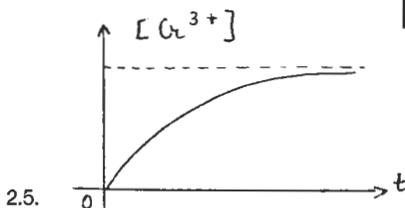
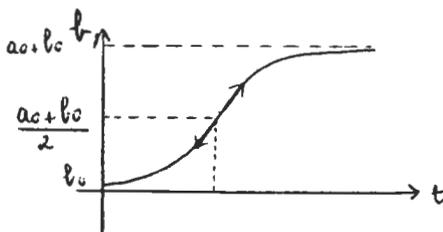
$$\ln \frac{a_0}{a_0 - x} \cdot \frac{b_0 + x}{b_0} = k(a_0 + b_0)t$$

$$d'où x = \frac{a_0 b_0 (e^{k(a_0 + b_0)t} - 1)}{a_0 + b_0 e^{k(a_0 + b_0)t}} \quad \text{et } b = \frac{b_0(a_0 + b_0)}{b_0 + a_0 e^{-k(a_0 + b_0)t}}$$

$$\text{si } t = 0, b = b_0$$

$$\text{si } t \rightarrow \infty b \rightarrow a_0 + b_0$$

courbe  $b = f(t)$



La courbe ne présente pas de point d'inflexion.

a - La quantité de permanganate doit être inférieure ou égale aux 2/5 de la quantité d'acide oxalique introduite :

$$c \leq 0,04 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$b - \theta_2 < \theta_1$$

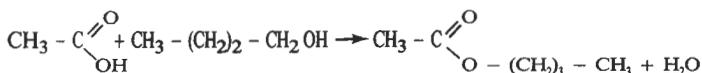
Si le volume de la solution de sulfate de manganèse est plus important, l'état final est modifié, et la comparaison entre  $\theta_1$  et  $\theta_2$  est fautive. L'expérience serait possible en ajoutant du sulfate de manganèse solide, ce qui n'entraîne pas de variation de volume importante.

c - Le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  est remplacé par le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$  et la solution reste marron dans l'état final.

d - Non, le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  réagit avec le couple  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  et il y a dégagement de dichlore ( $E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} > E^\circ \text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ ).

**Partie B : élaboration d'une séance de T.P.  
en terminale C, D, E  
cinétique d'une réaction d'estérification hydrolyse**

1.



2.

2.1.

On doit mélanger un volume de 57,1 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et 91,4 cm<sup>3</sup> de butanol - 1

$$M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60 \text{ g mol}^{-1}, v_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{60}{1,05} \text{ cm}^3$$

$$M_{\text{Butanol}} = 74 \text{ g.mol}^{-1}, v_{\text{Butanol}} = \frac{74}{0,81} \text{ cm}^3$$

2.2.

Le réfrigérant évite l'évaporation des produits.

2.3.

Le bain-marie à 100°C permet de travailler à température constante, et à température assez élevée pour que la réaction lente évolue de façon notable en 1 h 30.

2.4.

L'eau distillée glacée arrête la réaction. Pour les mesures, seule compte la quantité de matière et non la concentration.

2.5.

Le point d'équivalence dans le dosage est obtenu pour un pH supérieur à 7, dans la zone de virage de la phénolphtaléine.

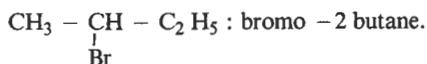
2.6.

Le nombre de moles d'acide sulfurique introduit est égale à  $\frac{1}{20} \times 10 \times 10 \times 10^{-3}$ , soit  $5 \cdot 10^{-3}$ , ce qui correspond à  $10^{-2}$  moles d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , quantité négligeable devant 1.

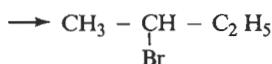
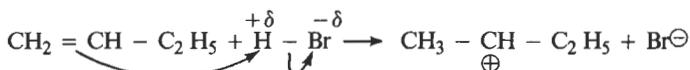


## 2.2.

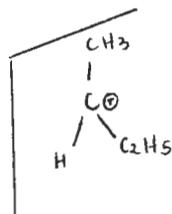
a - Règle de Markovnikov : l'hydrogène s'additionne sur le carbone le moins substitué. Le produit obtenu est :



b - mécanisme :



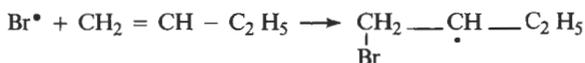
L'intermédiaire de réaction est un carbocation plan : le carbone est trigonal, hybridé  $sp^2$ .



Le carbocation secondaire est plus stable que le carbocation primaire.

## 2.3.

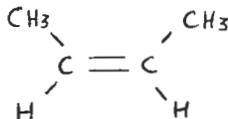
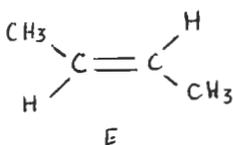
On obtient alors le bromo -1 butane :  $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{C}_2\text{H}_5$ . Le mécanisme est radicalaire :



(Le radical secondaire est plus stable que le radical primaire).

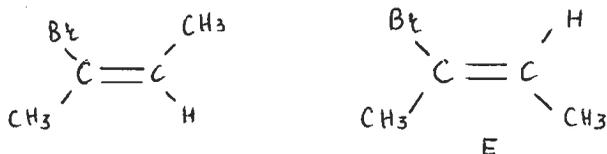


3.1.  
a -



b - Sur chaque atome de carbone, on cherche le groupe prioritaire (le classement se fait par numéro atomique de l'atome lié au carbone). Si les deux groupes prioritaires sont du même côté de la double liaison, la molécule est Z, sinon, elle est E.

c -



3.2.

a - Butanol - 2

b - Un couple d'énantiomères est un ensemble de deux molécules, images l'une de l'autre dans un miroir, (symétriques par rapport à un plan) et non superposables.

La chiralité est la propriété d'une molécule non superposable à son image dans un miroir.

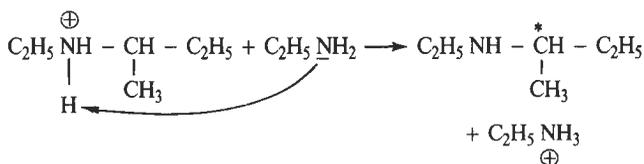
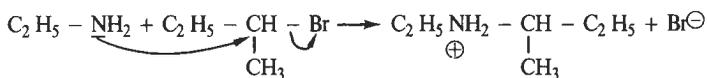
L'activité optique est la propriété d'un corps qui fait dévier le plan de polarisation de la lumière.

c - Une molécule chirale ne possède ni plan, ni centre de symétrie (cette condition est nécessaire mais non suffisante ; la condition générale est de ne pas posséder d'axe de symétrie alternant d'ordre n).

d - On classe les substituants par ordre de priorité décroissante : OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, H. On place l'œil à l'opposé de l'hydrogène, pour passer de OH à C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et CH<sub>3</sub>, on tourne vers la droite. La molécule est le butanol - 2 R.

4.1.

a -

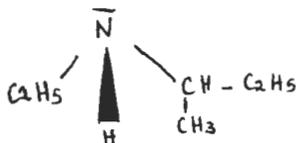


La molécule obtenue possède un carbone asymétrique. Elle est chirale.

b - Il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile sur un dérivé halogéné.

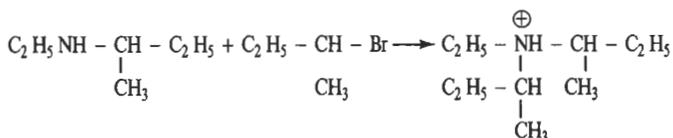
4.2.

a - La molécule est pyramidale

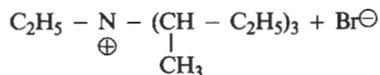
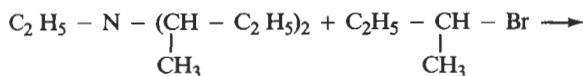
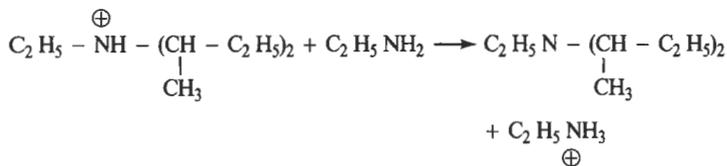


b - Non, la molécule se déforme et «pulse» à très grande fréquence. Les isomères ne sont pas séparables.

4.3.



puis :



ammonium quaternaire

5.1.

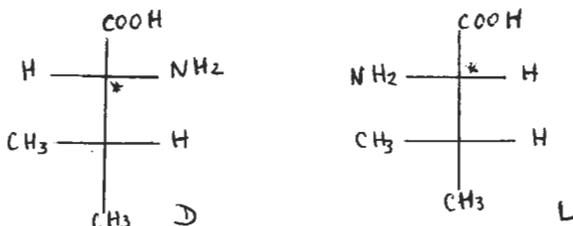
Acide amino-2-méthyl-3-butanoïque.

5.2.

La molécule possède un carbone assymétrique, le carbone 3.

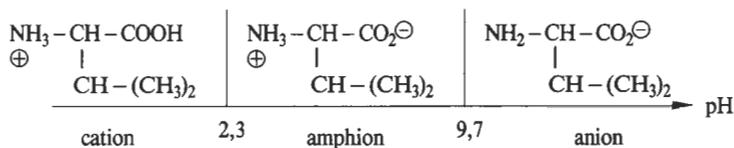
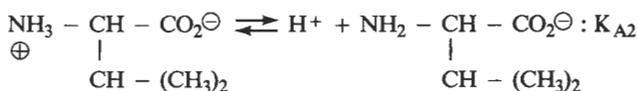
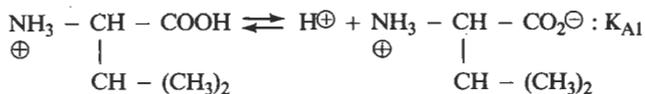
5.3.

a -

b - D : NH<sub>2</sub> est à droiteL : NH<sub>2</sub> est à gauche.

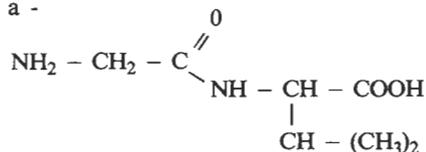
c - Non.

5.4.



5.5.

a -



b - On obtient les composés gly-gly, val-val, val-gly.

c - Il faut bloquer la fonction acide de la valine (par formation d'un ester par exemple) bloquer la fonction amine de la glycine (par formation d'un amide), activer la fonction acide de la glycine (par formation d'un chlorure) puis, après réaction, hydrolyser.

## Partie D : étude d'un article de journal

1)

a - Le «dopage» est l'introduction «d'impuretés» qui modifient de façon sensible la conductivité de la substance qui les reçoit.

b - La conductivité intrinsèque est la conductivité propre, la conductivité extrinsèque est due aux impuretés.

2)

a - Un semiconducteur de type p a comme porteurs majoritaires des «trous»  $\oplus$ , un semiconducteur de type n a comme porteurs majoritaires des électrons.

b - Les atomes de silicium ont 4 électrons externes. Pour fabriquer un semiconducteur de type p, il faut utiliser des atomes possédant 3 électrons externes (B, Ga, In).

3)

Un supraconducteur a une résistivité nulle à température basse ; exemple :

- le niobium à  $T = 9 \text{ K}$
- des céramiques à  $T = 80 \text{ K}$ .

4)

a - Le lithium est électropositif (un électron sur la couche externe) l'iode est électro négatif (7 électrons sur la couche externe).

b - Le caractère métallique (conducteur) augmente avec Z.

5)

a - Le carbone sous forme graphite conduit le courant électrique, mais n'est pas métallique. Le silicium et le germanium sont des semiconducteurs.

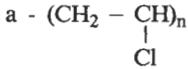
L'étain et le plomb sont des métaux conducteurs.

6)

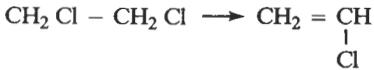


La molécule est linéaire. La triple liaison est formée d'une liaison  $\sigma$  et de deux liaisons  $\pi$ .

7)



b - On peut additionner le dichlore  $\text{Cl}_2$  sur l'éthylène puis éliminer le chlorure d'hydrogène :



8)

Furanne :



Pyrrole



Pyridine



9)

a - On peut réaliser la nitration du benzène, puis réduire le nitrobenzène.

b - Applications : fabrication des polyuréthanes, additifs pour le caoutchouc, colorants, chimie fine...

10)

Batteries, affichage électrochrome, protection électromagnétique et électrostatique, synthèse électrochimique, piles à combustible, jonction p-n...

F. GILLES et C. FAURE

## Agrégation

### OPTION : PHYSIQUE

#### Épreuve : C

### 1. LE PHÉNOMÈNE DE DOUBLE-COUCHE

1.1.

Le champ électrique est parallèle à Ox et de même sens (puisque  $\sigma$  est positif). Les relations demandées sont, dans le volume de l'électrolyte :

$$E(x) = -dV/dx,$$

$$d^2V/dx^2 + \rho/\epsilon_0 = 0 \quad (\text{relation de Poisson})$$

et, près de la surface du colloïde :

$$E(0) = \sigma/\epsilon_0 \quad (\text{relation de Coulomb})$$

**Remarque :** c'est uniquement par souci de simplicité que l'énoncé suppose la permittivité du solvant égale à celle du vide. En réalité, pour un électrolyte diélectrique parfait, il faudrait remplacer  $\epsilon_0$  par  $\epsilon$  dans ces formules, ainsi que dans toutes celles qui suivent.

1.2.

a - L'énergie potentielle électrique d'un ion de charge  $\pm ze$  dans le potentiel V est  $\mathcal{E}_{\pm} = \pm zeV$ . En négligeant les autres formes d'énergie, la statistique de Maxwell et Boltzmann postule que le nombre d'ions par unité de volume correspondant,  $v_{\pm}$ , est proportionnel au facteur  $\exp(-\mathcal{E}_{\pm}/kT)$  :

$$v_{\pm} = C \exp(-\pm zeV/kT)$$

La constante C se détermine en écrivant  $V=0$  et  $v_+ = v_- = v$  pour  $x$  infini, soit  $C=v$ . On en déduit, pour la densité volumique de charges :

$$\rho = v_+ze - v_-ze = -2vze \operatorname{sh}(zeV/kT)$$

b - En reportant dans l'équation de Poisson, il vient :

$$d^2V/dx^2 = (2vze/\epsilon_0) \operatorname{sh}(zeV/kT)$$

## 1.3.

a - Pour  $(zeV/kT) < (zeV_0/kT) \ll 1$ , on peut linéariser l'équation en remplaçant le sh par son argument. Il vient :

$$d^2V/dx^2 = V/\xi^2 \quad \text{avec}$$

$$\xi = [\epsilon_0 kT / (2v z^2 e^2)]^{1/2}$$

Cette équation admet la solution générale suivante :

$$V = A \exp(+x/\xi) + B \exp(-x/\xi)$$

A et B sont déterminés par les conditions  $V = V_0$  pour  $x=0$  et  $V=0$  pour  $x$  infini, soit  $A=0$  et  $B=V_0$ , d'où les expressions de V et de  $E = -dV/dx$  :

$$V = V_0 \exp(-x/\xi)$$

$$E = (V_0/\xi) \exp(-x/\xi)$$

$\xi$  est la distance sur laquelle le potentiel est divisé par e. C'est la «longueur d'écran» (encore appelée **longueur de Debye**) qui caractérise l'épaisseur sur laquelle, près du colloïde, des charges négatives se sont accumulées pour écranter le potentiel de surface.

b - En utilisant la relation de Coulomb, il vient :

$$\sigma = \epsilon_0 E(0) = \epsilon_0 V_0 / \xi$$

On a donc, pour une surface S :

$$q = \sigma S = CV_0 \quad \text{avec } C = \epsilon_0 S / \xi$$

On retrouve la relation caractéristique d'un condensateur plan d'épaisseur  $\xi$ .

Application numérique : on trouve  $\xi = 3,5 \cdot 10^{-10}$  m, valeur beaucoup plus faible que le rayon du colloïde, ce qui, pour des distances où le potentiel reste appréciable, justifie l'approximation qui consiste à remplacer la sphère par un plan.

**Remarque :** dans l'approximation des faibles potentiels, le problème peut se résoudre analytiquement en géométrie sphérique. On obtient le potentiel de Debye-Hückel :

$$V = V_0 (a/r) \exp(-(r-a)/\xi)$$

Ce potentiel intervient dans de nombreux problèmes (chaque fois qu'on introduit une charge sphérique localisée dans un milieu isotrope où résident des charges libres).

## 1.4.

En remarquant que  $d^2V/dx^2 = -dE/dx = E dE/dV$ , l'expression obtenue en 1.2.b. peut se réécrire sous la forme :

$$EdE = (2vze/\epsilon_0) \operatorname{sh}(zeV/kT)dV$$

En intégrant entre  $x$  et l'infini (où  $E$  et  $V$  sont nuls), il vient :

$$E^2 = (4vkT/\epsilon_0) [\operatorname{ch}(zeV/kT) - 1] = (8vkT/\epsilon_0) \operatorname{sh}^2(zeV/2kT)$$

Sachant que  $E$  et  $V$  sont de même signe, on obtient :

$$E = (8v kT/\epsilon_0)^{1/2} \operatorname{sh}(zeV/2kT)$$

En faisant  $x=0$  et en nous servant de la relation de Coulomb, on en déduit  $\sigma$  en fonction de  $V_0$ .

$$\sigma = (8v kT\epsilon_0)^{1/2} \operatorname{sh}(zeV_0/2kT)$$

Application numérique : On trouve  $zeV_0/2kT = 1,93$ , puis  $\sigma = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ C.m}^{-2}$ . En supposant cette valeur utilisable en géométrie sphérique, on obtient pour un colloïde, la charge  $q = 4\pi a^2 \sigma = 1,4 \cdot 10^{-14} \text{ C}$ . On remarque que l'hypothèse  $(zeV_0/2kT) < 1$  n'est pas justifiée.

## 1.5.

L'équation différentielle à laquelle satisfait  $V$  s'écrit :

$$dV/dx + (8v kT/\epsilon_0)^{1/2} \operatorname{sh}(zeV/2kT) = 0$$

En posant  $y = \operatorname{th}(zeV/4kT)$ , on calcule :

$$\operatorname{sh}(zeV/2kT) = 2y/(1-y^2)$$

et 
$$dV = (4kT/ze) dy/(1-y^2)$$

que l'on reporte dans l'équation pour obtenir :

$$dy/y = -dx/\xi$$

Compte-tenu de ce que  $y=y_0$  pour  $x=0$ , on obtient :

$$y = y_0 \exp(-x/\xi)$$

Soit pour  $V$  :

$$V = (4kT/ze) \operatorname{Argth} [\operatorname{th}(zeV_0/4kT) \exp(-x/\xi)]$$

Pour  $(zeV/kT) < (zeV_0/kT) \ll 1$ , on peut confondre les tangentes hyperboliques et leurs arguments et on retrouve bien l'expression de 1.3.a. :

$$V = V_0 \exp(-x/\xi)$$

### 1.6. Étude énergétique de la double couche

a - Au cours d'une transformation réversible où la charge  $q$  s'accroît de  $dq$ , sous le potentiel  $V_0$ , l'expression du travail électrique élémentaire s'écrit :

$$\delta W_e = V_0 dq$$

Si l'on suppose qu'il n'y a pas d'autre contribution au travail, la variation d'énergie interne s'écrit :

$$dU = \delta W_e + \delta Q = V_0 dq + T dS$$

L'énergie libre  $F$  est définie par  $F = U - TS$ , sa différentielle est donnée par :

$$dF = V_0 dq - S dT$$

En posant  $G = F - qV_0$  on obtient :

$$dG = - q dV_0 - S dT$$

Sur cette expression, on voit que  $G$  est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations à  $T$  et  $V_0$  constants.

b - Dans une transformation réversible à  $T$  constant, où l'on fait varier très lentement le potentiel  $V$  depuis la valeur 0 jusqu'à la valeur  $V_0$ , à chaque instant la charge du condensateur est donnée par  $q = CV$  et, lorsque  $V$  passe de  $V$  à  $V + dV$ , on a :

$$dG = - q dV = - CV dV$$

En intégrant de  $V=0$  à  $V=V_0$ , on obtient, en supposant  $G=0$  pour  $V=0$  :

$$G = - (1/2) CV_0^2$$

Dans le cas où un opérateur déplace réversiblement les plaques, il faut reprendre le calcul de la différentielle de  $G$  pour tenir compte d'un travail supplémentaire  $\delta W_o$  dû à l'opérateur, qui s'ajoute au travail électrique  $\delta W_e$  et, en suivant la démarche précédente, on obtient :

$$dG = - q dV_0 - S dT + \delta W_o$$

Pour une transformation réversible à potentiel et température constants, on trouve que le travail de l'opérateur est égal à la variation de  $G$  :

$$\Delta G = W_o$$

On comprend que  $G$ , égal au travail de l'opérateur pour rapprocher les plaques depuis l'infini, est négatif puisque, les plaques étant attirées l'une vers l'autre, l'opérateur reçoit du travail.

c - En suivant l'exemple du condensateur, on peut envisager de fabriquer la double couche réversiblement à température constante, en faisant varier lentement le potentiel du colloïde  $V$  de la valeur  $V=0$  à la valeur  $V=V_0$  :

$$G(T, V_0) = - \int_0^{V_0} q(T, V) dV$$

Soit, en raisonnant par unité de surface :

$$g(T, V_0) = - \int_0^{V_0} \sigma(T, V) dV$$

où  $\sigma(T, V)$  est donné par l'expression établie en 1.4. où  $V_0$  est remplacé par  $V$ .

d - En utilisant l'expression établie en 1.4., on obtient :

$$g = - (8v kT\epsilon_0)^{1/2} \int_0^{V_0} \text{sh}(zeV/2kT) dV$$

En intégrant et en faisant apparaître  $\xi$  on obtient :

$$g = - 8v kT\xi [\text{ch}(zeV_0/2kT) - 1] = - 16v kT\xi \text{sh}^2(zeV_0/4kT)$$

Dans la limite  $eV_0 \ll kT$ , on obtient, en se servant de l'expression de  $\xi$  :

$$g = - (1/2)(\epsilon_0/\xi) V_0^2$$

soit pour une surface  $S$  :

$$G = - (1/2)(\epsilon_0 S/\xi) V_0^2$$

On retrouve bien l'expression de  $G$  pour un condensateur plan d'épaisseur  $\xi$  et de capacité  $C = \epsilon_0 S/\xi$ .

**Remarque :** nous n'avons pas donné la raison pour laquelle les transformations s'effectuent à potentiel  $V_0$  constant. De fait, il faut faire une étude énergétique plus poussée qui considère des échanges d'ions entre les colloïdes et l'électrolyte. On peut alors montrer que le potentiel  $V_0$  est relié à la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  entre les colloïdes et l'électrolyte :

$$V_0 = \Delta\mu/ze + \text{constante}$$

La constante ne dépend que de la nature des constituants, de la pression et de la température, pas de la configuration géométrique du système.

## 2. LES INTERACTIONS ENTRE COLLOÏDES ET LES CONDITIONS D'AGRÉGATION

2.1.

On a toujours, comme en 1.4.,

$$EdE = (2vze/\epsilon_0) \operatorname{sh}(zeV/kT)dV$$

En remarquant que  $E=0$  pour  $x=l/2$  (égale distance entre les deux surfaces), on obtient, en intégrant entre  $x$  et  $l/2$  :

$$E^2 = (4vkT/\epsilon_0) [\operatorname{ch}(zeV/kT) - \operatorname{ch}(zeV_m/kT)]$$

où  $V_m$  est la valeur du potentiel en  $x = l/2$ .

Sachant d'autre part que  $E$  est positif pour  $0 < x < l/2$ , on obtient, près de la plaque (1) :

$$E = (4vkT/\epsilon_0)^{1/2} [\operatorname{ch}(zeV/kT) - \operatorname{ch}(zeV_m/kT)]^{1/2}$$

La constante  $E_1$  introduite dans l'énoncé est donc donnée par :

$$E_1 = 2(vkT/\epsilon_0)^{1/2}$$

On en déduit :

$$\sigma = 2(vkT\epsilon_0)^{1/2} [\operatorname{ch}(zeV_0/kT) - \operatorname{ch}(zeV_m/kT)]^{1/2}$$

2.2.

La relation entre  $\sigma$  et  $V_0$  obtenue précédemment est valable aussi bien pour la surface (1) que pour la surface (2). On en déduit que l'énergie de Gibbs surfacique de l'ensemble des deux surfaces colloïdales maintenues à la distance  $l$  l'une de l'autre est égale à  $2g$ , où  $g$  est l'énergie d'une surface que l'on peut calculer comme précédemment par :

$$g = - \int_0^{V_0} \sigma(V) dV$$

$\sigma(V)$  est l'expression obtenue en 2.1. où  $V_0$  est remplacé par  $V$ . Sachant que, si les deux colloïdes étaient infiniment éloignés l'un de l'autre, leur énergie de Gibbs serait  $2g_\infty$  ( $g_\infty$  étant calculé comme en 1.6.c.), l'énergie d'interaction par unité de surface est donnée par :

$$w_R = -2 \int_0^{V_0} [\sigma(V) - \sigma_\infty(V)] dV$$

où  $\sigma_\infty(V_0)$  est donné par l'expression de 1.4.

2.3.

a - L'expression de  $\sigma$ , obtenue en 2.1., peut s'écrire en faisant apparaître  $\sigma_\infty$  :

$$\sigma = \sigma_\infty [1 - \operatorname{sh}^2(zeV_m/2kT)/\operatorname{sh}^2(zeV_0/2kT)]^{1/2}$$

En développant à l'ordre le plus bas en  $zeV_m/kT$ , on obtient :

$$\sigma = \sigma_\infty [1 - (1/8)(zeV_m/kT)^2/sh^2(zeV_0/2kT)]$$

D'où, en se servant de l'expression de  $\sigma_\infty$  :

$$\sigma - \sigma_\infty = - (vkT\epsilon_0/8)^{1/2} (zeV_m/kT)^2/sh(zeV_0/2kT)$$

b - En admettant, comme le suggère l'énoncé, que  $V_m = 2V(\ell/2)$  et en se servant du résultat de 1.5. pour calculer  $V(\ell/2)$ , on obtient, en supposant  $V(\ell/2)$  petit :

$$V_m = 2V(\ell/2) = (8kT/ze) \text{th}(zeV_0/4kT) \exp(-\ell/2\xi)$$

En reportant dans l'expression de  $\sigma - \sigma_\infty$ , on trouve :

$$\sigma - \sigma_\infty = - 8(2vkT\epsilon_0)^{1/2} \exp(-\ell/\xi) \text{sh}(zeV_0/4kT)/ch^3(zeV_0/4kT)$$

c - En reportant dans l'expression de  $w_R$ , on obtient :

$$w_R = 16(2vkT\epsilon_0)^{1/2} \exp(-\ell/\xi) \int_0^V [\text{sh}(zeV/4kT)/ch^3(zeV/4kT)] dV$$

L'intégrale s'effectue sans difficulté :

$$w_R = (32kT/ze)(2vkT\epsilon_0)^{1/2} \exp(-\ell/\xi) [1 - ch^{-2}(zeV_0/4kT)]$$

Soit encore, en faisant apparaître  $\xi$  :

$$w_R = 64v kT\xi \text{th}^2(zeV_0/4kT) \exp(-\ell/\xi) = (B/\xi^2) \exp(-\ell/\xi)$$

avec

$$B = 64v kT\xi^3 \text{th}^2(zeV_0/4kT)$$

Cette énergie d'interaction est positive car les deux double-couches se repoussent.

#### 2.4.

a - Un élément de volume  $d\tau_1$  de (1), situé en  $x_1, y_1, z_1$ , contenant  $Nd\tau_1$  atomes,  $U(x)$  est donné par l'intégrale suivante, étendue à tout le volume de (1) :

$$U(x) = - \iiint_{(1)} (\alpha/r^6) Nd\tau_1$$

où  $r$  est la distance entre le point  $(x_1, y_1, z_1)$  et le point  $(x, 0, 0)$  où l'on calcule  $U(x)$ . On peut intégrer par tranches d'épaisseur  $dx_1$  et par couronnes circulaires de rayons compris entre  $\rho_1 = (y_1 + z_1)^{1/2}$  et  $\rho_1 + d\rho_1$  dans chaque tranche :

$$U(x) = - N\alpha \int_{-\infty}^0 dx_1 \int_0^\infty 2\pi\rho_1 d\rho_1 [(x-x_1)^2 + \rho_1^2]^{-3}$$

La première intégration donne :

$$U(x) = - (\pi/2)N\alpha \int_{-\infty}^0 dx_1/(x-x_1)^4$$

puis la deuxième :

$$U(x) = - (\pi/6) N\alpha / x^3$$

b - Sachant qu'un élément de volume d'épaisseur  $dx$  du cylindre considéré contient  $NdSdx$  atomes, l'énergie d'attraction  $dw_A$  entre tout le colloïde (1) et ce cylindre se calcule par l'intégrale :

$$dw_A = NdS \int_{\ell}^{\infty} U(x) dx$$

Compte-tenu de l'expression de  $U(x)$ , on obtient pour l'énergie d'attraction par unité de surface  $w_A = dw_A/dS$  :

$$w_A = - (\pi/6) N^2\alpha \int_{\ell}^{\infty} dx/x^3 = - (\pi/12) N^2\alpha/\ell^2 = - A/\ell^2$$

avec  $A = (\pi/12) N^2\alpha$

Application numérique : on trouve  $N = 6 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ , d'où  $\alpha = 10^{-78} \text{ SI}$ . Pour  $r = 10^{-10} \text{ m}$ , on obtient  $u = 10^{-18} \text{ J}$  soit  $6,7 \text{ eV}$  environ, ordre de grandeur raisonnable pour une interaction entre atomes.

**Remarque :** en ce qui concerne l'attraction de Van der Waals, l'approximation des sphères par des plans n'est absolument pas justifiée. Le calcul exact pour deux sphères identiques de rayon  $a$ , de centres distants de  $r$ , donne une énergie proportionnelle à :

$$\ln((s-4)/s) + 2/s + 2/(s-4)$$

où

$$s = (r/a)^2 = (2 + \ell/a)^2$$

Pour  $\ell$  faible, cette expression donne une énergie variant en  $1/\ell$  au lieu de  $1/\ell^2$ . Cependant on peut montrer que cela n'affecte pas les résultats de la question suivante car ils se déduisent essentiellement du caractère exponentiel de l'interaction électrostatique écrantée.

### 2.5. Étude d'une forme approchée de l'énergie totale d'interaction

a - En posant  $x = \ell/\xi$  et  $y = \xi^2 w/B$  on est ramené à l'étude de la fonction :

$$y = e^{-x} - (A/B)/x^2$$

On constate que les valeurs limites de cette fonction sont  $y = -\infty$  pour  $x = 0$  et  $y = 0$  pour  $x = \infty$ . L'étude des deux premières dérivées montre que pour  $A/B$  supérieur à une certaine valeur  $(A/B)_0$ , le graphe est toujours monotone croissant, alors que pour  $A/B$  inférieur à cette valeur il possède un maximum et un minimum.  $(A/B)_0$  (non demandée par l'énoncé) peut s'obtenir en écrivant la condition d'inflexion à tangente horizontale, c'est-à-dire  $y' = y'' = 0$ . On trouve  $(A/B)_0 = 27/(2e^3)$ . Lors-

qu'il existe, le maximum est d'autant plus prononcé que  $A/B$  est faible. La valeur de  $A/B$  (demandée par l'énoncé) pour laquelle la valeur du maximum est nulle s'obtient en écrivant  $y=y'=0$  :

$$e^{-x} - (A/B)/x^2 = 0$$

$$-e^{-x} + 2(A/B)/x^3 = 0$$

Ce qui donne  $(A/B)_c = 4/e^2 = 0,541\dots$

La figure 1 donne l'allure des courbes. L'énergie d'interaction étant nulle lorsque deux colloïdes sont à une distance infinie l'un de l'autre, la valeur du maximum correspond à la barrière de potentiel qu'ils doivent franchir pour pouvoir venir se coller. On voit donc que pour  $A/B < (A/B)_c$ , la solution est stable. Dans le cas contraire, la solution est instable car, la barrière de potentiel n'existant plus, les colloïdes tendent à s'agréger naturellement.

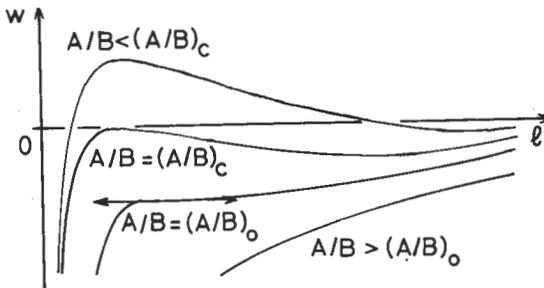


Figure 1

**Remarque :** un raisonnement plus correct devrait tenir compte de l'énergie cinétique d'agitation thermique des colloïdes qui leur permettrait de franchir une barrière de potentiel légèrement positive. On pourrait montrer que cela diminue très peu la valeur critique de  $A/B$  pour laquelle l'agrégation commence à se produire.

b - Lorsque la distance entre les colloïdes devient inférieure à  $2a$ , il faut tenir compte d'une forte répulsion due au fait que les atomes ne peuvent s'interpénétrer. Les courbes précédentes doivent être modifiées près de  $r=2a$ . Au lieu de tendre vers  $-\infty$  lorsque  $r$  diminue, l'énergie d'interaction doit passer par un minimum puis remonter brutalement vers  $+\infty$  pour  $r=2a$ .

**Remarque :** on a très peu d'information quantitative sur cette répulsion. On sait cependant que le minimum, près de  $r=2a$ , reste très prononcé. Il correspond à la situation la plus stable, où les colloïdes sont au contact. Le minimum secondaire, qui est situé à des valeurs plus grandes de  $r$ , et qui correspond à une situation instable et transitoire, joue un rôle moins important dans le mécanisme d'agrégation. On l'invoque quelquefois pour justifier des restructurations locales dans la formation des agrégats.

c - En écrivant que la valeur critique de  $v$ ,  $v_c$ , correspond à la valeur critique de  $A/B$  calculée ci-dessus et en utilisant les expressions de  $A$ ,  $B$  et  $\xi$ , on obtient :

$$v_c = K \epsilon_0^3 \alpha^{-2} N^{-4} (kT)^5 (ze)^{-6} \text{th}^4(zeV_0/4kT)$$

où  $K$  est un facteur numérique.

Si l'on ne retient de cette expression que la dépendance de  $v_c$  avec  $V_0$  et  $z$ , on peut remarquer que pour  $(eV_0/kT) \ll 1$  [ $\text{th}(zeV_0/4kT) = zeV_0/4kT$ ],  $v_c$  est proportionnel à  $V_0^4 z^{-2}$  alors que pour  $(eV_0/kT) \gg 1$  [ $\text{th}(zeV_0/4kT) = 1$ ]  $v_c$  est proportionnel à  $z^{-6}$  et indépendant de  $V_0$ .

d - Le fait que la valeur expérimentale de  $v_c$  dépend très peu de la nature des colloïdes, donc de  $V_0$ , suggère déjà que l'hypothèse  $(eV_0/kT) \gg 1$  est la plus plausible. De plus, la dépendance en  $z^{-6}$  est confirmée par le tableau ci-dessous où l'on compare  $z^2$  et  $z^6$  aux valeurs minimales et maximales de  $v_c(1)/v_c(z)$  calculées à partir des données expérimentales fournies par l'énoncé :

$z$	$z^2$	$z^6$	$v_c(1)/v_c(z)$	
			min	max
2	4	64	50	75
3	9	729	500	1000

Un calcul entièrement fait dans l'hypothèse  $(eV_0/kT) \ll 1$  n'aurait pas été en accord avec les expériences.

### 3. LES MÉCANISMES DE L'AGRÉGATION LIMITÉE PAR LA DIFFUSION

#### 3.1.

Chaque degré de liberté comptant pour  $kT/2$  et la masse d'un agrégat ( $p$ ) étant égale à  $pm$ , on a, pour l'énergie cinétique de translation :

$$E_c = (3/2)kT = (1/2)pmv_p^2$$

d'où : 
$$v_p = [3kT/(pm)]^{1/2}$$

Application numérique : On trouve  $v_1 = 10^{-3}$  m/s, valeur très inférieure à la vitesse d'agitation thermique d'une molécule d'eau qui est de l'ordre de 650 m/s.

**Remarque :** cette application numérique montre la dissymétrie entre les colloïdes et les molécules de la solution. Les colloïdes sont constamment « bombardés » par les molécules de la solution. Cette image a servi de base à l'explication du mouvement brownien et a permis à Einstein de développer un modèle pour calculer le coefficient de diffusion (formule donnée en 3.3.).

### 3.2.

En représentant par des vecteur  $\vec{\lambda}_i$  les trajectoires rectilignes successives, on peut écrire :

$$\vec{OM} = \sum_i \vec{\lambda}_i$$

Soit, en projetant sur l'axe Ox :

$$x = \sum_i \lambda \cos\theta_i$$

où  $\theta_i$  est l'angle entre  $\vec{\lambda}_i$  et Ox. On en déduit :

$$x^2 = \sum_i \lambda^2 \cos^2\theta_i + \sum_i \sum_{i'} \lambda^2 \cos\theta_i \cos\theta_{i'}$$

En prenant la moyenne sur un temps très long et en remarquant que  $\langle \cos\theta_i \cos\theta_{i'} \rangle = 0$  (les directions étant indépendantes les unes des autres) et  $\langle \cos^2\theta_i \rangle = 1/3$  (les directions étant isotropiquement distribuées), on trouve :

$$\langle x^2 \rangle = N \lambda^2 / 3$$

où N est le nombre de segments parcourus pendant le temps t, tel que  $N = vt/\lambda$ . On en déduit :

$$\langle x^2 \rangle = (\lambda v / 3) t$$

### 3.3.

Pour un agrégat (p), le libre-parcours est donné par :

$$\lambda_p = 3D/v_p$$

Soit, en utilisant la formule d'Einstein :

$$\lambda_p = (pmkT/3)^{1/2} / (2\pi\eta R_p)$$

En supposant  $\eta$  constant, le libre-parcours varie avec la température comme  $T^{1/2}$ , alors que pour un gaz parfait il varie comme  $T^{3/2}/p$ , où p est la pression.

Application numérique : On trouve  $\lambda = 120 \cdot 10^{-10}$  m.

3.4.

En projetant sur Ox la relation vectorielle :

$$\overrightarrow{M_1 M_2} - \overrightarrow{O_1 O_2} = \overrightarrow{O_2 M_2} - \overrightarrow{O_1 M_1}$$

où  $O_1$  et  $O_2$  sont les positions de  $M_1$  et  $M_2$  à l'origine des temps, on obtient :

$$x = \sum_i \lambda_1 \cos \theta_i - \sum_j \lambda_2 \cos \theta_j$$

où  $x = (x_1 - x_{10}) - (x_2 - x_{20})$  est la variation de l'abscisse de la position relative depuis l'origine des temps. Avec les mêmes arguments qu'en 3.2., auxquels on doit ajouter  $\langle \cos \theta_i \cos \theta_j \rangle = 0$  (indépendance d'un mouvement par rapport à l'autre), on obtient :

$$\langle x^2 \rangle = N_1 \lambda_1^2 / 3 + N_2 \lambda_2^2 / 3$$

Sachant qu'après un temps  $t$  on a  $N_1 = v_1 t / \lambda_1$  et  $N_2 = v_2 t / \lambda_2$ , il vient :

$$\langle x^2 \rangle = (\lambda_1 v_1 / 3 + \lambda_2 v_2 / 3) t$$

On en conclut que pour le mouvement relatif  $D = D_1 + D_2$ .

3.5.

a - **Cas brownien** : En régime permanent, le nombre d'agrégats ( $p$ ) qui, par unité de temps, traversent une sphère de rayon  $r$  est une constante qui n'est autre que  $Z_{pq}$ , nombre de chocs par unité de temps, donc :

$$-4\pi r^2 J_n = Z_{pq}$$

En combinant avec l'équation de Fick, qui s'écrit ici :

$$J_n = -D \, dn/dr$$

on obtient :

$$dn = [Z_{pq}/(4\pi D)] \, dr/r^2$$

Ce qui s'intègre, sachant que  $n = 0$  pour  $r = R$  :

$$n = [Z_{pq}/(4\pi D)] (1/R - 1/r)$$

En écrivant  $n = n_p$  pour  $r$  infini, on en déduit :

$$Z_{pq} = 4\pi R D n_p$$

soit :

$$K_{pq} = 4\pi(R_p + R_q)(D_p + D_q)$$

b - **Cas balistique** : en reprenant un raisonnement de la théorie cinétique des gaz, le nombre de chocs par unité de temps est égal au nombre

d'agrégats (p) dont les centres sont situés dans un cylindre de rayon  $R = R_p + R_q$  et de hauteur  $v_r$  (vitesse relative) :

$$Z_{pq} = \pi R^2 v_r n_p$$

soit, en remarquant que, pour les vitesses quadratiques moyennes,

$$v_r^2 = v_p^2 + v_q^2$$

on obtient :

$$K_{pq} = 4\pi(R_p + R_q)(v_p^2 + v_q^2)^{1/2}$$

3.6.

a - Sachant que  $K_{pq}n_p n_q = Z_{pq}n_q$  représente le nombre de chocs (p)+(q) par unité de temps, le premier terme du second membre correspond au taux d'apparition de (r) par collisions d'agrégats (p) et (q) (tels que  $p+q=r$ ) alors que le second terme correspond au taux de disparition de (r) par collision des agrégats (r) avec des agrégats (p) quelconques.

b - A  $t=0$ , on a :

$$n_1 = n \text{ et } n_p = 0 \text{ pour } p > 1$$

Chaque agrégat (p) contenant p colloïdes, la conversation du nombre total de colloïdes s'écrit, à chaque instant :

$$\sum p n_p = n$$

3.7.

Pour établir une équation différentielle vérifiée par  $n_A = \sum n_r$  il suffit de sommer sur r les deux membres de l'équation de Smoluchowski :

$$dn_A/dt = (K/2) \sum_r \sum_{p+q=r} n_p n_q - K \sum_r n_r \sum_p n_p$$

Ce qui donne :

$$dn_A/dt = (K/2) n_A^2 - K n_A^2 = - (K/2) n_A^2$$

Soit : 
$$- dn_A/n_A^2 = (K/2) dt$$

Ce qui s'intègre, compte-tenu de  $n_A = n$  pour  $t=0$  :

$$1/n_A - 1/n = Kt/2$$

soit : 
$$n_A = n/(1 + t/\theta)$$

avec : 
$$\theta = 2/(nK)$$

En prenant  $K = K_{pp} = 16\pi R_p D_p$ , il vient :

$$\theta = (3/4) \eta / (nkT)$$

Application numérique : on trouve  $\theta = 18$  s.

3.8.

a - A  $t=0$ , on a :

$$g(0) = n \text{ et } h(0) = 0$$

b - En remarquant que :

$$\sum_{p+q=r} n_p n_q = \sum_{p+q=r} g^2 h^{r-2} = (r-1) g^2 h^{r-2}$$

(car la somme contient  $r-1$  termes identiques) et que :

$$\sum_p n_p = g \sum_p h^{p-1} = g/(1-h)$$

en reportant dans l'équation de Smoluchowski et en divisant par  $h^{r-2}$ , on obtient :

$$h \, dg/dt + (r-1) g \, dh/dt = (K/2)(r-1) g^2 - K g^2 h/(1-h)$$

Cette équation devant être vérifiée quelque soit  $r$ , on peut identifier les termes en  $(r-1)$  et les termes constants, ce qui donne :

$$dh/dt = (K/2) g \quad \text{et} \quad dg/dt = -K g^2/(1-h)$$

La première équation est l'une des deux relations demandées, l'autre relation s'obtient en éliminant  $dt$  :

$$- dg/g = -2dh/(1-h)$$

puis en intégrant, compte-tenu des conditions initiales :

$$g = n(1-h)^2$$

c - En reportant cette expression de  $g$  dans la première relation, il vient:

$$dh/(1-h)^2 = (K/2) n \, dt$$

ce qui, par intégration et, compte-tenu de la condition initiale sur  $h$ , donne :

$$1/(1-h) = 1 + t/\theta$$

$$\text{d'où :} \quad h = (t/\theta)/(1 + t/\theta)$$

$$\text{et :} \quad g = n/(1 + t/\theta)^2$$

On en déduit l'expression de  $n_p$  :

$$n_p = n(t/\theta)^{p-1}/(1 + t/\theta)^{p+1}$$

On vérifie :

$$n_A = \sum_p n_p = g \sum_p h p^{-1} = g/(1-h) = n/(1+t/\theta)$$

d - On peut réécrire l'expression de  $n_p$  sous la forme suivante :

$$n_p = (n/(1+t/\theta)^2) (1+\theta/t)^{p-1}$$

Soit encore :

$$n_p = (n/(1+t/\theta)^2) e^{-(p-1)\text{Ln}(1+\theta/t)}$$

Quand  $p$  et  $t$  tendent vers l'infini en gardant un rapport constant on trouve :

$$n_p \approx n (\theta/t)^2 e^{-\theta p/t}$$

soit encore :

$$n_p \approx p^{-\tau} f(p/t^\gamma)$$

avec  $\tau = 2$ ,  $\gamma = 1$  et :

$$f(x) = n \theta^2 x^2 e^{-\theta x}$$

#### 4. STRUCTURE FRACTALE DES AGRÉGATS ET LOIS D'ÉCHELLE DE L'AGRÉGATION

##### 4.1.

a - En utilisant la formule de l'énoncé, on obtient, pour un colloïde :

$$Q_1^2 = \int r^2 4\pi r^2 dr / \int 4\pi r^2 dr = 3a^2/5$$

d'où :

$$Q_1 = a(3/5)^{1/2}$$

b -  $Q_p^2$  peut se calculer comme une somme d'intégrales sur chaque colloïde (i) :

$$Q_p^2 = (pm)^{-1} \sum_i \int (\vec{GM}_i + \vec{M}_i M)^2 dm$$

En remarquant que le double produit s'annule parce que  $M_i$  est le centre de masse du colloïde (i), il vient :

$$Q_p^2 = Q_1^2 + (1/p) \sum_i GM_i^2$$

La formule proposée est donc justifiée si l'agrégat est suffisamment gros pour qu'on puisse négliger  $Q_1$  devant  $Q_p$ , c'est-à-dire si  $Q_p \gg a$ , ou encore si  $p \gg 1$ .

c - En faisant intervenir le centre de masse et en remarquant que le double produit s'annule, on obtient :

$$\sum_{i,j} M_i M_j^2 = \sum_{ij} (\vec{GM}_j - \vec{GM}_i)^2 = 2p^2 Q_p^2$$

4.2.

En appliquant la formule précédente pour l'agrégat (2p), on obtient :

$$8p^2 Q_{2p}^2 = \sum_{i,j} M_i M_j^2$$

La somme peut se décomposer en quatre parties suivant que  $M_i$  et  $M_j$  appartiennent respectivement aux agrégats (1) et (1), (2) et (2), (1) et (2) ou (2) et (1). Les deux premières contributions valent toutes deux  $2p^2 Q_p^2$ , la troisième se calcule en faisant apparaître les centres de masse de (1) et (2) :

$$M_i M_j^2 = (\overrightarrow{G_2 M_j} + \overrightarrow{G_1 G_2} - \overrightarrow{G_1 M_i})^2$$

et en remarquant que, après avoir pris la moyenne, tous les doubles produits s'annulent. On obtient ainsi une contribution qui vaut  $2p^2 Q_p^2 + p^2 \langle d \rangle^2$ . La quatrième contribution étant égale à la troisième, on obtient finalement :

$$8p^2 Q_{2p}^2 = 8p^2 Q_p^2 + 2p^2 \langle d^2 \rangle$$

soit :

$$Q_{2p}^2 = Q_p^2 + \langle d^2 \rangle / 4$$

4.3.

Compte-tenu du résultat précédent et de l'hypothèse d'invariance d'échelle, on obtient :

$$Q_{2p}^2 = (1 + C^2/4) Q_p^2$$

En comparant à :

$$Q_{2p}^2 = 2^{1/d_f} Q_p^2$$

(relation que l'on obtient en éliminant A entre les expressions  $p(Q_p)$  écrites pour p et 2p), on en déduit :

$$d_f = 2 \ln 2 / \ln(1 + C^2/4)$$

4.4.

a - Le nombre de colloïdes dans l'agrégat est donné par :

$$p = \int_0^{S_p} \rho(r) 4\pi r^2 dr = 4\pi B S_p^{3-\beta} / (3-\beta)$$

et le rayon quadratique moyen par :

$$Q_p^2 = \int_0^{S_p} r^2 \rho(r) 4\pi r^2 dr = 4\pi B S_p^{5-\beta} / (5-\beta) = [(3-\beta) / (5-\beta)] S_p^2$$

On en conclut que  $Q_p$  et  $S_p$  sont proportionnels, ce qui, dans la première expression, permet d'identifier  $3 - \beta$  à  $d_f$  :

$$d_f = 3 - \beta$$

puis en reportant dans la deuxième, d'obtenir :

$$Q_p/S_p = [d_f/(d_f + 2)]^{1/2}$$

b - En remarquant que :

$$C = \underline{d}/Q_p = [(d_f + 2)/d_f]^{1/2} [\underline{d}/S_p] = 2(1 - \epsilon)(1 + 2/d_f)^{1/2}$$

et en se servant du résultat de 4.3., on obtient :

$$(1 - \epsilon)^2 = (2^{2/d_f} - 1)/(1 + 2/d_f)$$

Quand  $d_f$  varie de 1 à 3,  $\epsilon$  croit de 0 jusqu'à une valeur proche de 0,41. Quand la pénétration augmente, les agrégats deviennent plus «compacts» (ils occupent moins de place pour un nombre de colloïdes donné), ce qui se traduit par une augmentation de la dimension fractale. L'allure du graphe est donnée par la figure 2.

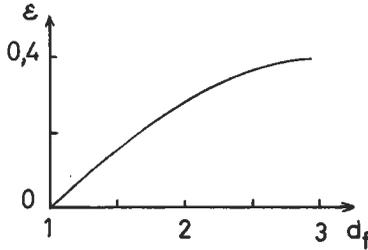


Figure 2

Application numérique : pour  $d_f = 1,75$  on trouve  $\epsilon = 0,25$ .

4.5.

Sachant que  $R_p$  est proportionnel à  $p^{1/d_f}$  et que  $D_p$  est proportionnel à  $1/R_p$ , dans le cas brownien  $K_{p,q}$  est proportionnel à :

$$(p^{1/d_f} + q^{1/d_f}) (p^{-1/d_f} + q^{-1/d_f})$$

On vérifie que :

$$K_{\alpha p, \alpha p} = K_{p,q}$$

donc :

$$w = 0$$

Sachant que  $v_p^2$  est proportionnel à  $1/p$ , dans le cas balistique,  $K_{p,q}$  est proportionnel à :

$$(p^{1/d_f} + q^{1/d_f})^2 (p^{-1} + q^{-1})^{1/2}$$

On vérifie que :

$$K_{\alpha p, \alpha q} = \alpha^{2/d_f - 1/2} K_{p, q}$$

donc : 
$$w = 2/d_f - 1/2$$

4.6.

a - La relation de conservation du nombre total de colloïdes, écrite en 3.6.b., se transforme en intégrale :

$$\int_0^\infty p^{1-\tau} f(p/t^\gamma) dp = n$$

En effectuant le changement de variable  $x = p/t^\gamma$ , cette condition s'écrit :

$$t^{\gamma(2-\tau)} \int_0^\infty x^{1-\tau} f(x) dx = n$$

Le deuxième membre étant indépendant de  $t$ , le premier doit l'être aussi, ce qui impose :

$$\tau = 2$$

b - En effectuant le changement de variable  $z = r/t^\gamma$ , le premier membre de l'équation de Smoluchowski s'écrit :

$$- (\gamma/z) t^{-2\gamma-1} f'(z)$$

De même, en posant  $x = p/t^\gamma$ , les deux termes du second membre s'écrivent :

$$(1/2) t^{\gamma(w-3)} \int_0^z K(x, z-x) f(x) f(z-x) x^{-2} (z-x)^{-2} dx$$

et :

$$t^{\gamma(w-3)} z^{-2} f(z) \int_0^\infty K(z, x) f(x) x^{-2} dx$$

En identifiant les exposants de  $t$  dans les deux membres, il vient :

$$- 2\gamma - 1 = \gamma(w-3)$$

d'où : 
$$\gamma = 1/(1-w)$$

c - En procédant de la même façon, on obtient :

$$n_A = \int_0^\infty n_p dp = t^{-\gamma} \int_0^\infty f(x) x^{-2} dx$$

Compte-tenu de l'expression de  $\gamma$ , on en déduit que  $n_A$  varie proportionnellement à  $t^{-1/(1-w)}$ .

Application numérique : on trouve  $w = 0,553$ , ce qui, compte-tenu

de  $w = 1/d_f - 1/2$ , conduit à  $d_f = 1,9$ , valeur plus élevée que dans le cas brownien. On peut comprendre qu'avec des trajectoires linéaires la pénétration au moment des chocs est plus importante qu'avec des trajectoires browniennes.

**Remarque :** cette application numérique montre comment, de l'étude de la cinétique, on peut déduire des informations sur la structure. En général, on détermine la dimension fractale des agrégats par des méthodes plus directes comme l'analyse d'images numérisées de microscopie électronique ou la diffusion des rayons X aux petits angles. Dans ce dernier cas, on peut montrer que l'intensité diffusée  $I(q)$  (où  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$  est le module du vecteur de diffusion et  $\theta$  l'angle de diffusion) est directement reliée à la transformée de Fourier de la structure : dans le domaine  $R^{-1} \ll q \ll a^{-1}$ ,  $I(q)$  varie comme  $q^{-d_f}$ , ce qui permet de déterminer  $d_f$  en portant  $\ln(I(q))$  en fonction de  $\ln(q)$ . Ceci a failli faire l'objet d'une cinquième partie du problème...

## COMMENTAIRE

Les colloïdes étaient déjà utilisés au Moyen-Âge : on s'en servait pour colorer le verre. Dans les années 1840-60, Selmi, Graham et Faraday ont pour la première fois étudié scientifiquement ce qu'on appelle maintenant les «sols». Il s'agit de solutions claires et remarquablement stables, constituées de petites particules solides chargées en suspension dans un liquide. On a très vite découvert que ces solutions précipitaient par adjonction suffisante d'ions pour donner soit des agrégats isolés (les «flocs»), soit des précipités doués d'élasticité que l'on appelle maintenant des «gels». Schulze et Hardy, en 1880-90, effectuèrent les premières études expérimentales quantitatives de ce phénomène : ils montrèrent que, mis à part quelques exceptions, l'influence de sels flocculants se manifeste pour des concentrations qui excèdent largement une simple proportionnalité à la valence.

La première contribution théorique apparut en 1916 avec von Smoluchowski qui développa la première approche quantitative de la cinétique du phénomène. Il faut savoir que les travaux théoriques de von Smoluchowski sur le mouvement brownien étaient tout aussi importants que ceux de Perrin ou d'Einstein et c'est sans doute parce que ce savant était resté à l'écart des développements de la physique quantique (qui se construisait à l'époque) qu'il est actuellement moins connu. Puis, à la suite de travaux, sur les phénomènes d'écrantage dans les électrolytes, dus à Debye et Huckel en 1923, puis à Langmuir en 1938, une théorie complète et détaillée des interactions entre particules colloïdales a vu le jour, grâce à Derjaguin et Landau (1941) ainsi que Verwey et Overbeek (1946). C'est

une version, volontairement simplifiée, de cette théorie qui était décrite dans les parties 1., 2. et 3. de ce problème. Non seulement elle fut capable d'expliquer les résultats expérimentaux de Schulze et Hardy, mais, maintenant connue sous le nom de théorie DLVO, elle est devenue l'outil indispensable à toute étude quantitative sérieuse des solutions colloïdales.

L'introduction des fractales par le mathématicien Mandelbrot en 1974 et la découverte de la structure fractale de certains agrégats d'aérosols par Forrest et Witten en 1979 permirent de reprendre le sujet avec des outils théoriques nouveaux. La figure 3 est une photographie au microscope électronique d'agrégats de colloïdes d'or (le rayon des colloïdes est ici plus de dix fois plus petit que celui utilisé dans les applications numériques du problème) : on y remarque le caractère ténu et ramifié de ces agrégats fractals. En 1981, Witten et Sander inventèrent un modèle théorique, étonnamment calqué sur le processus décrit par von Smoluchowski (question 3.5.a.), le modèle DLA (Diffusion Limited Aggregation), dans lequel des particules en mouvement brownien arrivent une à une de l'infini pour se coller irréversiblement sur un agrégat qui pousse à partir d'un germe. Ce modèle de croissance irréversible, qui se prête bien aux



Figure 3

simulations sur ordinateur, a très vite connu un vif succès. Il a servi de base théorique pour expliquer la forme de certains dépôts cathodiques, le mécanisme de formation des éclairs, ou la forme de la surface de séparation lorsqu'un fluide est poussé dans un autre, plus visqueux que lui.

Le modèle de Witten et Sander a été modifié en 1983 pour mieux décrire le mécanisme d'agrégation des colloïdes et des aérosols. Cette fois les agrégats eux-mêmes se déplacent en mouvement brownien, et croissent par collages entre eux. Cette extension, appelée, modèle de collage d'amas, a permis de mieux comprendre la théorie de Smoluchowski en apportant un lien entre les paramètres caractérisant la structure des agrégats et ceux décrivant la cinétique du processus d'agrégation. Ce dernier aspect a été abordé dans la partie 4. du problème. La figure 4 montre un exemple typique d'agrégat, contenant 4096 colloïdes, construit à l'ordinateur, à partir du modèle de collage d'amas (Simulation réalisée au CIRCE, Orsay).

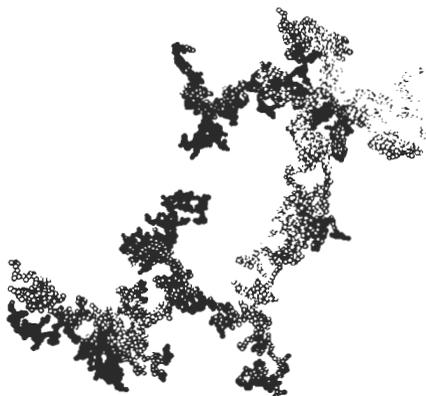


Figure 4

Ce problème décrivait donc une contribution à la «préhistoire» de la physique des systèmes désordonnés et des processus irréversibles, domaine très riche et actuellement en pleine effervescence. Le lecteur intéressé par le sujet pourra consulter les ouvrages et articles référencés ci-après.

#### REMERCIEMENTS

Je remercie H. GIÉ et L. CAPÉLAN pour leurs remarques intéressantes qui ont contribué à l'amélioration de l'énoncé du problème et de

son corrigé. La photo de la figure 3 m'a été gracieusement offerte par D. WEITZ.

#### RÉFÉRENCES

- H. R. KRUYT, «Colloïd Science», Elsevier (Amsterdam, 1952).
- R. JULLIEN, R. BOTET et M. KOLB, «Les Agrégats», La Recherche, 16, 1334, 1985.
- R. JULLIEN, «Les Phénomènes d'Agrégation et les Agrégats Fractals», Annales des Télécommunications, 41, 343, 1986.
- R. BOTET, «Formation d'Agrégats Fractals par Collage d'Amas en Diffusion : Simulations Numériques et Théorie», Thèse d'État (1985), Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay.
- E. GUYON et co-auteurs, articles sur les fractales parus dans le B.U.P. n° 707, p. 983 et 1011.

Rémi JULLIEN

# Agrégation

## OPTION : PHYSIQUE

### Épreuve : A

#### 1. PREMIERE PARTIE

#### CONDUCTION ELECTRIQUE DANS LES MATERIAUX : GENERALITES

##### 1.1. DEFINITIONS

1.1.1. La conductivité  $\sigma$  est définie par la relation :  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ , dans laquelle  $\mathbf{j}$  représente le vecteur densité de courant et  $\mathbf{E}$  le vecteur champ électrique.

Dans le système international,  $\sigma$  s'exprime en  $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$  et souvent en  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

##### 1.1.2. - solides conducteurs :

- $\sigma$  est de l'ordre de  $10^8$  à  $10^{12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (à 1 K) ;
- $d\sigma/dT < 0$  ;  $\sigma = T^{-n}$  avec  $n > 1$  ;
- exemples : Cu, Al, ...

##### - solides semi-conducteurs :

- $\sigma$  est de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ;
- $d\sigma/dT > 0$  ;  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/RT)$  ;
- exemples : Si, Ge, ...

##### - isolants :

- $\sigma$  est de l'ordre de  $10^{-20}$  à  $10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ;
- $d\sigma/dT > 0$  ;

##### - supraconducteurs :

- $\sigma = +\infty$  pour  $T < T_c$ .

##### 1.1.3. On distingue trois types de conceptions à l'état solide :

- conduction électronique (métaux) ;
- conduction par électrons et trous (semi-conducteurs) ;
- conduction ionique.

A l'état liquide ou en solution, les porteurs de charge sont les ions, cations ou anions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , ...), solvatés s'ils sont en solution.

A l'état gazeux, les porteurs de charge pourront être les ions atomiques ou moléculaires, et les électrons ( $\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + e^-$ , par exemple).

#### 1.2. APPROCHE ORBITALAIRE. THEORIE DES BANDES 1-3.

##### 1.2.1. - intégrale de recouvrement : $S = \langle a | b \rangle$

- intégrale de résonance :  $\beta = \langle a | H^{\text{eff}} | b \rangle$

- intégrale de coulomb monoélectronique :  $\alpha = \langle a | H^{\text{eff}} | a \rangle$

où  $H^{\text{eff}}$  représente un hamiltonien monoélectronique.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, le hamiltonien s'écrit :

$$H = -(\hbar^2/8\pi^2m)(\Delta_1 + \Delta_2) + (e^2/4\pi\epsilon_0)(-Z_A/r_{A1} - Z_B/r_{B1} - Z_A/r_{A2} - Z_B/r_{B2} + 1/r_{12})$$

Le terme d'interaction biélectronique,  $e^2/4\pi\epsilon_0 r_{12}$ , rend la résolution exacte de l'équation de Schrödinger impossible. Une méthode de résolution approchée consiste à remplacer ce terme par des coefficients d'écran, agissant sur  $Z_A$  et  $Z_B$  qui deviennent  $Z_A^{eff}$  et  $Z_B^{eff}$  (effet d'écran). Le hamiltonien se sépare en deux hamiltoniens effectifs monoélectroniques :

$$H^{eff} = -(\hbar^2/8\pi^2m)\Delta_i + (e^2/4\pi\epsilon_0)(-Z_A^{eff}/r_{Ai} - Z_B^{eff}/r_{Bi}) \quad i = 1 \text{ ou } 2$$

On recherche alors les fonctions d'onde monoélectroniques sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, d'énergie  $E$  (méthode L.C.A.O.) :

$$\Psi = c_A a + c_B b$$

L'équation de Schrödinger conduit au système d'équations :

$$(\alpha - E) c_A + (\beta - E S) c_B = 0$$

$$(\beta - E S) c_A + (\alpha - E) c_B = 0$$

On obtient alors :

$$E = (\alpha \pm \beta) / (1 \pm S) \quad \text{et} \quad \Delta E_{\pm} = (2\beta - 2\alpha S) / (1 - S^2) \quad (= 2\beta, \text{ si } S = 0)$$

1.2.3 Dans l'approximation L.C.A.O., l'interaction de deux O.A. conduit à deux O.M. et à deux niveaux d'énergie, liants et antiliants séparés de  $2\beta$ , trois O.A., trois niveaux (liant, non liant, antiliant), etc. Comme le montre le schéma tracé au § 3.1.1.3.

1.2.4. Bande d'énergie : continuum de niveaux d'énergie lorsque le nombre de centres en interaction tend vers l'infini.

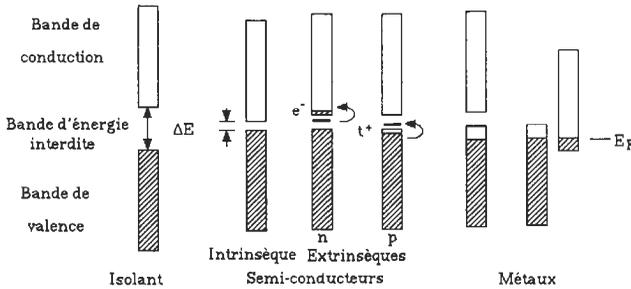
Bande de valence : bande d'énergie la plus haute occupée.

Bande de conduction : bande d'énergie la plus basse vacante.

Bande interdite : bande d'énergie comprise entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction.

Niveau de Fermi : niveau électronique occupé le plus haut en énergie à 0 K.

1.2.5. Les bandes d'énergie, leur occupation (indiquée en grisé) et leur énergie relative, contribuent à la détermination des propriétés électriques, comme le résume le schéma suivant :

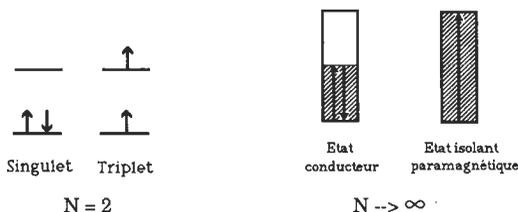


1.2.6. Localisation, délocalisation :

Les problèmes de localisation et de délocalisation, de compétition entre état ferro, antiferro ou para-magnétique et état conducteur sont difficiles et au cœur des préoccupations des chimistes et des physiciens du solide engagés dans la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux à propriétés de conduction particulières (conducteurs unidimensionnels, supra-conducteurs).

Une approche qualitative possible était la suivante.

Les deux états les plus stables d'un système à deux atomes ( $N = 2$ ), sont un état singulet et un état triplet :



La différence d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet est :  $E_S - E_T = 2\beta + U$  ( $\beta < 0, U > 0$ ). L'état fondamental est singulet si  $2\beta + U < 0$  et triplet dans le cas inverse. Dans le cas d'un système à  $N$  atomes ( $N \rightarrow \infty$ ), l'état singulet correspond à l'occupation de la moitié inférieure de la bande d'énergie par des électrons appariés : le solide est alors conducteur. L'état de haute multiplicité de spin correspond à l'occupation de la totalité de la largeur de la bande par des électrons non appariés : le solide est alors un isolant paramagnétique. Les références 1-3 contiennent le détail des calculs, qui n'étaient évidemment pas exigés. On peut montrer en particulier que le solide est conducteur si :  $(\pi/4) \bar{U} + 4\beta < 0$ , analogue de la condition  $2\beta + U < 0$  du système à deux atomes.

## 2. DEUXIEME PARTIE

### SYNTHESE ET CARACTERISATION DU POLYACETYLENE 4-7

#### 2.1. GENERALITES SUR LES REACTIONS DE POLYMERISATION

Polymérisation cationique :

- mécanisme électrophile
- amorceurs : acides de Bronsted ( $\text{HClO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \dots$ ) ou de Lewis ( $\text{BF}_3, \text{AlBr}_3, \text{TiCl}_4, \text{SnCl}_4, \dots$ ) ;
- exemples : isobutène ; méthanal.

Polymérisation anionique :

- mécanisme nucléophile ;
- amorceurs :  $\text{KOH}, \text{RO}^-, \text{NH}_2^-, \text{BuLi}$ , sodium, cumyl potassium, naphthalène sodium ;
- exemples : butadiène ; isoprène.

Polymérisation radicalaire (la plus courante) :

- mécanisme radicalaire ;
- amorceurs : peroxyde de benzoyle ; azobisisobutyronitrile ; amorceurs redox ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$ )
- exemples : éthylène ; styrène ; chlorure de vinyle.

Polymérisation de Ziegler et Natta :

- catalyse par complexe de coordination (acide de Lewis) (le mécanisme est encore mal connu) ;
- catalyseurs :  $\text{Al}(\text{Et})_3/\text{TiCl}_4$ , etc ...
- exemples : propène ; éthylène.

#### 2.2. SYNTHESE DU POLYACETYLENE

2.2.1. -  $\text{C}_2\text{H}_2$  est livré dissous dans l'acétone (les bouteilles contiennent un support solide poreux) ;

- c'est un gaz instable qui ne doit être utilisé que sous une pression inférieure à 1 bar ;
- l'acétylène gazeux forme avec  $\text{O}_2$  et  $\text{Cl}_2$  des mélanges explosifs.

2.2.2. La formule brute du polyacétylène est :  $[CH]_x$ .

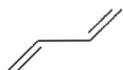
2.2.3. "Le nom du polymère est formé du préfixe "poly" suivi entre parenthèses ou entre crochets du nom du motif élémentaire".

Dans le cas du polyacétylène, on obtient : poly[vinylène].

### 2.3. STRUCTURE DU POLYMERE

#### 2.3.1. Structure et stabilité

##### 2.3.1.1.



conformation transoïde



conformation cisoiide

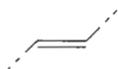
##### 2.3.1.2.

Homopolymère : polymère dans lequel il y a répétition d'un seul motif : ...-A-A-A-A-A-...

Copolymère : polymère dans lequel il y a répétition de plusieurs motifs différents : ... -A-A-B-A-B-B-A-A-A-...

Remarque : il existe une autre définition selon laquelle un homopolymère résulte de la polymérisation d'un seul type de monomère, un copolymère de plusieurs types de monomères. Les deux définitions sont non équivalentes. Nous utilisons la première.

Dans le cas du polyacétylène, on a deux motifs élémentaires, selon que la double liaison est cis ou trans :



motif A



motif B

2.3.1.3. Le cis polyacétylène correspond à l'enchaînement : -B-B-B-B-, le trans polyacétylène à l'enchaînement : -A-A-A-A-



cis-transoïde



cis-cisoiide



trans-cisoiide



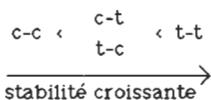
trans-transoïde

2.3.1.4. La forme cis-transoïde est la plus stable pour des raisons d'encombrement stérique.

2.3.1.5. Les stabilités des deux formes c-t et t-c sont voisines. La forme c-t est légèrement plus stable que la forme t-c, vraisemblablement pour des raisons stériques.

2.3.1.6. Les données spectroscopiques indiquent que la double liaison est plus stable pour c-t que pour t-t ; les données thermo-chimiques indiquent cependant que, globalement, le polyacétylène t-t est plus stable : la double liaison n'est donc pas le seul facteur de stabilité ; il y a en particulier dans c-t des répulsions (gène stérique) entre atomes d'hydrogène qui n'existent pas dans t-t.

2.3.1.7. On a donc l'ordre de stabilité suivant :



Quantitativement :  $t-t \rightarrow c-t \quad \Delta H^\circ \approx 8-20 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $c-t \rightarrow t-c \quad \Delta H^\circ \approx 1 \text{ kJ mol}^{-1}$

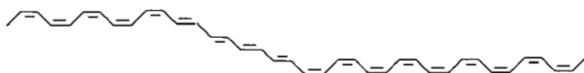
### 2.3.2. Alternance des liaisons.

2.3.2.1. Il n'y a pas (ou peu) de délocalisation. Le polyacétylène (non dopé) est un isolant.

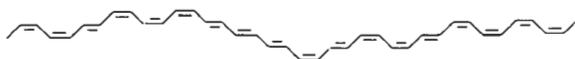
2.3.2.2. Ce ne sont pas des structures mésomères : les longueurs des liaisons sont différentes.

#### 2.3.2.3.

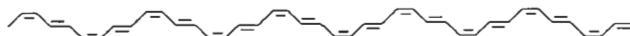
séquencé : AAAABBBBBAAAAABBBBBB



statistique : AABAAABBABBBBA



alterné : ABABABABABABABAB



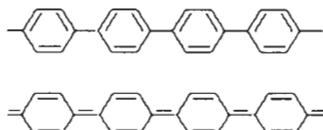
2.3.2.4. Définitions : absorbance :  $A = \log_{10}(I_0/I)$   
 coefficient d'absorption :  $\epsilon = A/lc$

$$\epsilon_{\text{cis}} = \left( \frac{A_{\text{cis}}}{l \cdot c_{\text{cis}}} \right); \quad \epsilon_{\text{trans}} = \left( \frac{A_{\text{trans}}}{l \cdot c_{\text{trans}}} \right); \quad \Rightarrow \quad \frac{c_{\text{cis}}}{c_{\text{cis}} + c_{\text{trans}}} = \frac{\frac{A_{\text{cis}}}{\epsilon_{\text{cis}}}}{\frac{A_{\text{cis}}}{\epsilon_{\text{cis}}} + \frac{A_{\text{trans}}}{\epsilon_{\text{trans}}}}$$

$$\Rightarrow \rho = \frac{1,3 A_{\text{cis}}}{1,3 A_{\text{cis}} + A_{\text{trans}}}$$

### 2.3.3. Polyparaphénylène

#### 2.3.3.1.



Ce sont des structures mésomères ; le degré de dégénérescence de l'état fondamental est 1.

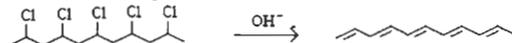
2.3.3.2. La liaison C-C entre deux cycles n'est pas une simple liaison  $\sigma$  (154 pm) mais possède un certain caractère de liaison  $\pi$ . La structure de la molécule est intermédiaire entre la structure qui rend la conjugaison entre doubles liaisons maximale (structure plane) et la structure qui minimise l'encombrement stérique (angles dièdres de  $90^\circ$ ).

#### 2.4. CARACTERISATION DU POLYACETYLENE

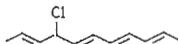
2.4.1. Paramètres caractérisant le degré de polymérisation et la structure : masse moléculaire ; degré de polymérisation ; distribution ; ramification (ramification) ; réticulation ; groupes terminaux ; cristallinité.

##### 2.4.2. Synthèse par prépolymère

2.4.2.1. On peut réaliser une réaction d'élimination sur le polychlorure de vinyle (PVC) en milieu basique :

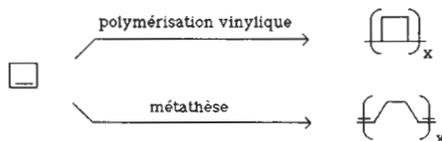


Critiques : - rien ne garantit la régularité de l'élimination ; on pourra avoir, par exemple :



- il n'est pas évident qu'au cours de l'élimination les paramètres caractéristiques (cf. 2.4.1.) se conservent.

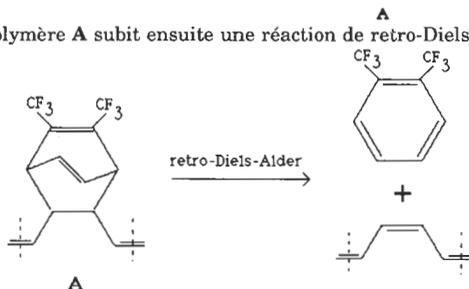
##### 2.4.2.2.



##### 2.4.2.2.1.



2.4.2.2.2. Le polymère A subit ensuite une réaction de retro-Diels-Alder :



La réaction est une rétrocycloaddition [4 + 2] thermique. D'après les règles de Woodward et Hoffmann, la stéréochimie est suprafaciale et on doit obtenir le cis polyacétylène. On obtient en réalité le trans polyacétylène, ce qui

indique que la réaction de retro-Diels-Alder est suivie d'une isomérisation thermique conduisant au composé le plus stable.

#### 2.4.3. Détermination de la masse moléculaire moyenne

2.4.3.1. On a :  $100 + 25 = 125 \mu\text{mol} = 0,125 \text{ mmol}$  de liaisons M-C (Ti-polymère + Al-polymère) ;

On a introduit :  $0,2 \text{ cm}^3$  de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , soit :  $(0,2 \times 0,79)/32 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 5 \text{ mmol}$  de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , c'est-à-dire un excès.

2.4.3.1.2. Activité du méthanol :

$$5 \cdot 10^{-2}/10^2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ curie cm}^{-3} = 1,85 \cdot 10^7 \text{ Bq cm}^{-3}$$

$$\text{soit : } 5 \cdot 10^{-4}/0,79 = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ curie g}^{-1} = 2,34 \cdot 10^7 \text{ Bq g}^{-1}$$

$$\text{soit : } (32 \times 5 \cdot 10^{-4})/0,79 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ curie mol}^{-1} = 7,5 \cdot 10^8 \text{ Bq mol}^{-1}$$

2.4.3.1.3. Le méthanol étant en excès, l'activité molaire du polymère est  $7,5 \cdot 10^8 \text{ Bq} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On a, d'autre part (données expérimentales) une activité spécifique (massique) du polymère :  $1085 \cdot 10^3/60 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ .

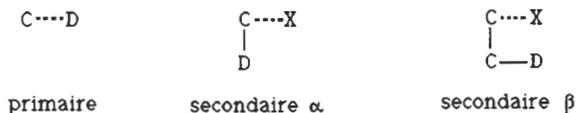
On en déduit :

$$M = \frac{7,5 \cdot 10^8}{\frac{1085 \cdot 10^3}{60}} = 41.500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

#### 2.4.3.2. Effet isotopique cinétique

2.4.3.2.1. Considérons, par exemple, les effets isotopiques dus au remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de deutérium, en chimie organique. On distingue principalement trois types d'effet, selon la nature de la liaison rompue au cours de l'étape déterminant la vitesse :

- effet isotopique primaire : rupture de la liaison C-D
- effet isotopique secondaire  $\alpha$  : rupture d'une liaison en  $\alpha$  du deutérium ;
- effet isotopique secondaire  $\beta$  : rupture d'une liaison en  $\beta$  du deutérium ;



2.4.3.2.2. Il s'agit ici d'un effet cinétique isotopique primaire. Pour ce type d'effet,  $k_H/k_{H^*} > 1$  : si les constantes d'incorporation de H et de H\* avaient été égales, l'activité obtenue aurait été plus grande que la valeur effectivement obtenue : la valeur réelle de M est donc inférieure à la valeur calculée.

2.4.3.2.3. Il suffit de ne pas mettre le méthanol en excès, mais en quantité stoechiométrique. Cette quantité peut être déterminée par des essais successifs. La quantité d'hydrogène (tritiié ou non) étant alors juste suffisante, il n'y aura plus en réalité compétition entre H et H\*.

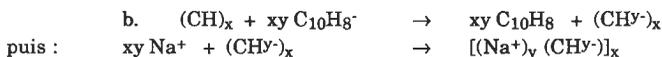
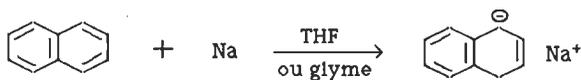
## 2.5. PROPRIETES ELECTRIQUES ET ELECTROCHIMIQUES

2.5.1.1.1. La réaction est une réduction ; elle peut être réalisée chimiquement ou électrochimiquement. La réaction électrochimique est difficile car le polymère n'est pas initialement conducteur. Le dopage facilite les choses.

2.5.1.1.2.  $(\text{CH})_x + xy \text{ Na} \rightarrow [(\text{Na}^+)_y (\text{CH}^{\gamma-})_x]$   
décomposable en :  $(\text{CH})_x + xy \text{ Na} \rightarrow xy \text{ Na}^+ + (\text{CH}^{\gamma-})_x$

puis :  $xy \text{ Na}^+ + (\text{CH}^{\gamma-})_x \rightarrow [(\text{Na}^+)_y (\text{CH}^{\gamma-})_x]$

2.5.1.1.3. a. Le naphthalène-sodium est obtenu par action du sodium sur le naphthalène dans un solvant comme le THF ou le glyme :

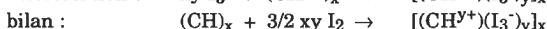
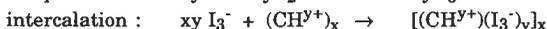
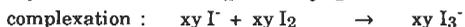
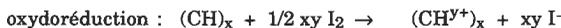


c. L'ion dopant n'est pas ici fourni directement par le réducteur.



$(\text{CH})_x$  subit une oxydation.

2.5.1.2.2.



2.5.1.2.3. La substance doit être un oxydant doux. Avec  $\text{Br}_2$  ou  $\text{Cl}_2$ , il y a risque d'addition sur la double liaison, ou même de rupture (la réaction de dopage a cependant pu être réalisée dans des conditions douces).

2.5.1.3. Modifications de structure :

- cas du silicium : remplacement d'un atome de Si du réseau cristallin par un atome de nature différente (B, etc...);

- cas du polyacétylène : insertion de l'ion dopant à l'intérieur des fibres de polymère.

Dans le deuxième cas, les énergies mises en jeu sont bien inférieures et le dopage est réversible.

2.5.1.4.1. La mobilité du soliton est due :

- à la très faible énergie mise en jeu par le déplacement ;

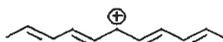
- à l'absence de déplacement de masse.

Du fait qu'il n'y a pas de déplacement de charge il n'y a pas de conduction électrique.

2.5.1.4.2.



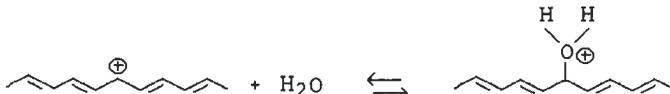
soliton dopé n



soliton dopé p

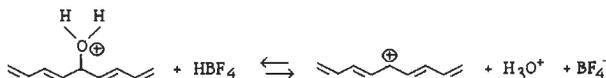
Il y a maintenant déplacement de charge : la conductivité augmente spectaculairement.

2.5.1.4.3. Il y a réaction entre  $\text{H}_2\text{O}$  et le soliton par une réaction acide-base de Lewis :



Le soliton est en quelque sorte fixé sur la chaîne.

En milieu très acide, il y a compétition entre  $\text{HBF}_4$  et le soliton pour la réaction sur  $\text{H}_2\text{O}$ . L'équilibre est déplacé vers le soliton "libre" :



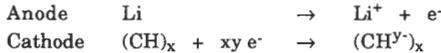
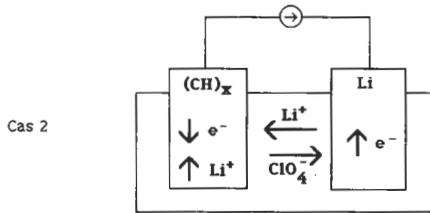
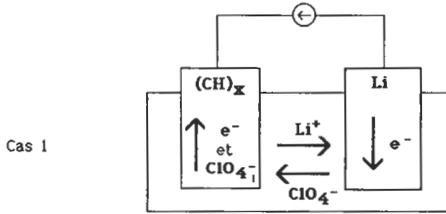
2.5.2. Electrochimie

2.5.2.1.1. THF : il doit être fraîchement distillé sur Na ou CaH<sub>2</sub>, pour éliminer les peroxydes.

LiClO<sub>4</sub> : les perchlorates alcalins sont explosifs . Si on ne peut éviter de les utiliser, ils doivent toujours être manipulés en petites quantités. Ils ne doivent être chauffés en aucun cas.

Li : il réagit vivement avec l'eau. Il faut donc travailler en atmosphère inerte et anhydre.

2.5.2.1.2. Les espèces qui assurent le transport du courant sont dans tous les cas les électrons dans les conducteurs (Li métallique et fils) et les ions en solution (Li<sup>+</sup> et ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Dans le film de polyacétylène, il s'agit d'électrons et d'ions ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> se déplaçant dans le même sens dans le cas 1 et d'électrons et d'ions Li<sup>+</sup> se déplaçant inverse dans le cas 2, comme l'indiquent les deux schémas ci-dessous :



2.5.2.2.1. Il suffit de mesurer la charge ayant traversé le circuit.

2.5.2.2.2.  $\Delta V = 3,15 - 1,81 = 1,34 \text{ V} \Rightarrow \Delta E = 1,34 \text{ eV} = 2,1 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

$\Rightarrow \lambda = hc/\Delta E = 9,10 \cdot 10^{-7} \text{ m}$

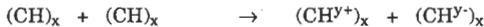
On peut donc utiliser la spectrométrie électronique dans le proche infra rouge.

2.5.2.3. Si l'on place les deux électrodes en court-circuit, il se produit la réaction de dopage direct par oxydoréduction:



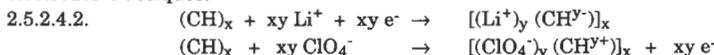
2.5.2.4. Accumulateur

2.5.2.4.1. Si on utilise deux électrodes en polyacétylène, la réaction de charge de l'accumulateur est :

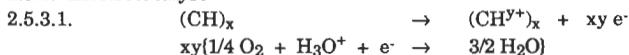


La réaction de décharge est la réaction inverse.

Ces réactions n'impliquent pas de transformations importantes des électrodes (en particulier pas de dissolution) ce qui permet d'espérer une durée de vie importante. De plus, ces électrodes sont beaucoup plus légères que les électrodes classiques.



2.5.3. Electrocatalyse

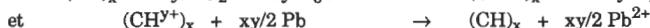


2.5.3.2. La réaction :



est possible thermodynamiquement (pratiquement totale), mais très lente.

En revanche, les deux réactions :



sont non seulement possibles thermodynamiquement mais aussi favorisées cinétiquement. On a bien catalyse électrochimique.

### TROISIEME PARTIE

#### STRUCTURE ELECTRONIQUE ET CONDUCTIVITE 1-3, 8-12

##### 3.1. BANDES D'ENERGIE DANS UNE CHAINE

3.1.1.1. Les niveaux d'énergie  $e_j$  sont calculés à partir de la formule de Hückel :

$$N = 1 : e_1 = \alpha \quad (\beta = 0);$$

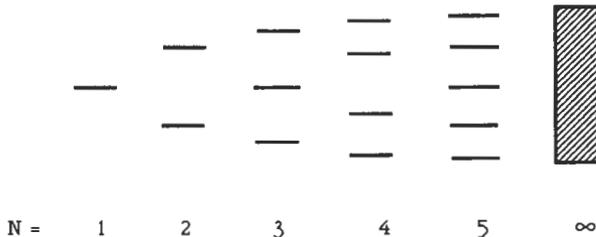
$$N = 2 : e_1 = \alpha + \beta ; e_2 = \alpha - \beta ;$$

$$N = 3 : e_1 = \alpha + \beta\sqrt{2} ; e_2 = \alpha ; e_3 = \alpha - \beta\sqrt{2} ;$$

$$N = 4 : e_1 = \alpha + 1,618\beta ; e_2 = \alpha + 0,618\beta ; e_3 = \alpha - 0,618\beta ; e_4 = \alpha - 1,618\beta ;$$

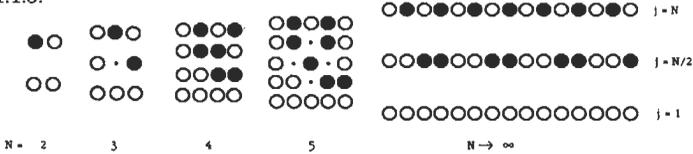
$$N = 5 : e_1 = \alpha + \beta\sqrt{3} ; e_2 = \alpha + \beta ; e_3 = \alpha ; e_4 = \alpha - \beta ; e_5 = \alpha - \beta\sqrt{3}$$

Le diagramme d'énergie est le suivant :

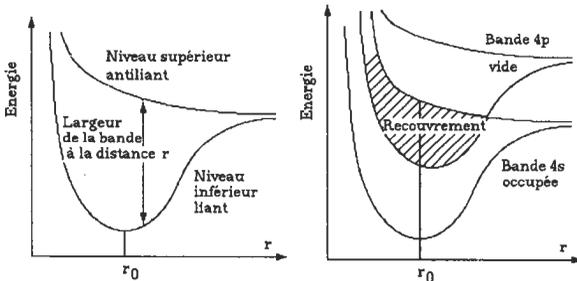


3.1.1.2. Une bande d'énergie est l'ensemble des niveaux d'énergie lorsque N tend vers l'infini. La largeur de la bande est :  $W = 4\beta$ .

3.1.1.3.



3.1.1.4. L'orbitale  $\Phi_j$  comporte  $j - 1$  noeuds.  
 3.1.2.1. et 3.1.2.2.



La conduction est rendue possible par le recouvrement des bandes de valence (ns) et de conduction (np) pour  $r = r_0$ .

Dans le cas du calcium, il s'agit des bandes  $4s^2$  et  $4p^0$  avec recouvrement de la bande pleine  $4s^2$  et de la bande vide  $4p^0$

3.2.1. Pour N pair, on a  $N + 1$  niveaux, de  $j = 0$  à  $j = \pm N/2$  ;

pour N impair, on a N niveaux, de  $j = 0$  à  $j = \pm (N - 1)/2$  ;

c'est suffisant (on a même un niveau compté deux fois dans le cas N pair).

$$e_j = \frac{\langle \Phi_j | H | \Phi_j \rangle}{\langle \Phi_j | \Phi_j \rangle} \quad \text{et} \quad \Phi_j = \sum_p c_{pj} \chi_p$$

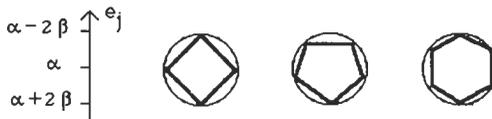
$$\langle \Phi_j | \Phi_j \rangle = 1 \quad (\text{normalisation}) \Rightarrow e_j = \langle \sum_p c_{pj} \chi_p | H | \sum_p c_{pj} \chi_p \rangle$$

Les seuls termes non nuls sont du type :

$$\langle \chi_p | H | \chi_p \rangle (= \alpha) ; \quad \langle \chi_p | H | \chi_{p-1} \rangle (= \beta) \quad \text{et} \quad \langle \chi_p | H | \chi_{p+1} \rangle (= \beta) ;$$

$$\Rightarrow e_j = \alpha + \beta \sum_p c_{pj}^* c_{(p+1)j} + c_{pj}^* c_{(p-1)j} = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{N}$$

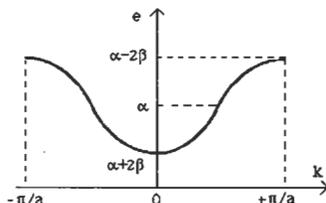
Le moyen graphique est le "cercle de Frost" qui consiste à inscrire un polygone régulier de N côtés dans un cercle de rayon  $2\beta$  et de centre  $\alpha$ , en plaçant un sommet en bas du cercle : les niveaux d'énergie sont alors donnés par les ordonnées des sommets des polygones.



$$3.2.2. \quad ka = 2j\pi/N \quad \Rightarrow \quad e_j = \alpha + 2\beta \cos ka$$

Pour  $N$  pair,  $k$  varie de  $0$  à  $\pm \pi/a$  ; pour  $N$  impair de  $0$  à  $\pm \frac{N-1}{N} \frac{\pi}{a}$ .

3.2.3.1.  $k$  varie de  $-\pi/a$  à  $+\pi/a$ .



En réalité, le diagramme étant symétrique, on peut se limiter à l'intervalle  $[0, +\pi/a]$ .

3.2.3.2.

$$k = 0 \quad (j = 0) \Rightarrow c_{pj} = \frac{1}{\sqrt{N}} \Rightarrow \Phi(k=0) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p \chi_p$$

$$k = \pi/a \quad (j = 0) \Rightarrow c_{pj} = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp[i\pi(p-1)] = \frac{1}{\sqrt{N}} (-1)^{p-1}$$

$$\Rightarrow \Phi(k = \pi/a) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p (-1)^{p-1} \chi_p$$

On retrouve les résultats de la question 3.1.1.3.

3.2.3.3. Le calcul a déjà été effectué en 3.2.1.

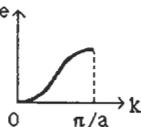
$$e(k) = \alpha + 2\beta \cos ka$$

$$e(k=0) = \alpha + 2\beta$$

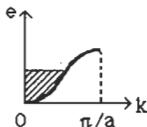
$$e(k = \pi/a) = \alpha - 2\beta$$

3.2.4. Niveau de Fermi

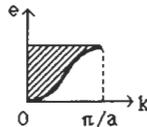
3.2.4.1.



0 électron



1 électron



2 électrons

3.2.4.2. 0 électron :  $k_F = 0$  ; 1 électron :  $k_F = \pi/2a$  ; 2 électrons :  $k_F = \pi/a$ .

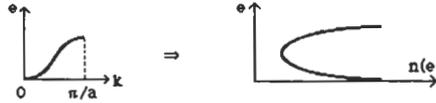
3.2.5. Densité d'états

3.2.5.1. Nombre fini de niveaux d'énergie :  $n(e)$  est la dégénérescence, c'est à dire le nombre d'états d'énergie  $e$ .

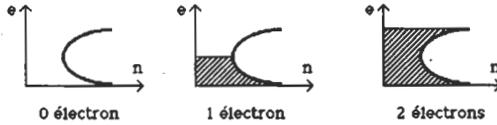
Nombre infini de niveaux d'énergie : soit  $dv$  le nombre d'états d'énergie comprise entre  $e$  et  $e + de$  ; par définition de  $n(e)$  :  $dv = n(e) de$ .

Remarque : les deux définitions ne correspondent pas en réalité à la même grandeur ; en particulier,  $n(e)$  n'a pas dans les deux cas la même dimension.

3.2.5.2.



3.2.5.3.



3.2.6.1.

$$\Phi_{1j} = \sum_p c_{pj} \chi_{1p} ; \Phi_{2j} = \sum_p c_{pj} \chi_{2p} ; \text{ avec } c_{pj} = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp \left[ 2i\pi \frac{j(p-1)}{N} \right]$$

3.2.6.2.  $\Psi = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2$

$$\Rightarrow e \langle \Psi | \Psi \rangle = c_1^2 \langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle + c_2^2 \langle \Phi_2 | H | \Phi_2 \rangle + c_1 c_2 \langle \Phi_1 | H | \Phi_2 \rangle$$

$$\langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle = \langle \Phi_2 | H | \Phi_2 \rangle = \alpha$$

$$\langle \Phi_1 | H | \Phi_2 \rangle = N \frac{\beta}{N} \left[ \exp i \frac{ka'}{2} + \exp -i \frac{ka'}{2} \right] = 2\beta \cos \frac{ka'}{2}$$

Le déterminant séculaire s'écrit alors (cf.1.2.2.) :

$$\begin{vmatrix} \alpha - e & 2\beta \cos \frac{ka'}{2} \\ 2\beta \cos \frac{ka'}{2} & \alpha - e \end{vmatrix} = 0$$

3.2.6.3. L'équation séculaire :  $[\alpha - e]^2 = [2\beta \cos(ka'/2)]^2$  admet pour racines :

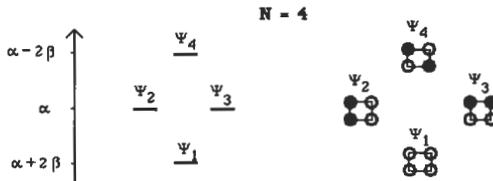
$$e_1(k) = \alpha + 2\beta \cos(ka'/2) \text{ et } e_2(k) = \alpha - 2\beta \cos(ka'/2)$$

On a bien un "repliement" de la courbe ; à une valeur de k correspondent maintenant 2 orbitales, comme le montre le schéma de l'énoncé.

3.3. DISTORSIONS DANS LES SYSTEMES UNIDIMENSIONNELS

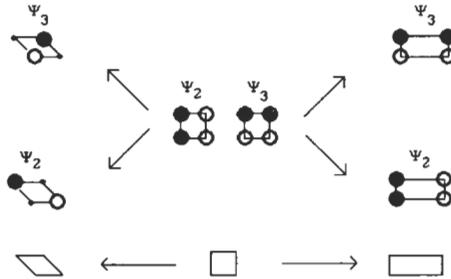
3.3.1. Distorsions dans un système carré

3.3.1.1. L'énergie est :  $e = \alpha + 2\beta \cos(2\pi j/N) = \alpha + 2\beta \cos(\pi j/2)$ , avec  $j = 1 \text{ à } 4$ .

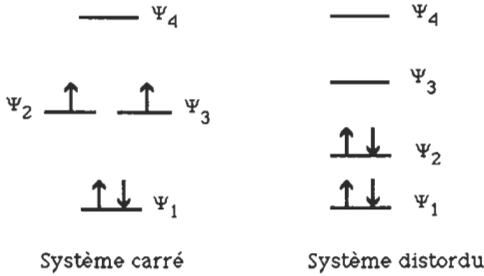


3.3.1.2. Pour une orbitale moléculaire donnée, formée par le recouvrement d'orbitales atomiques, si on éloigne les unes des autres les orbitales atomiques en interaction antiliante et qu'on rapproche les orbitales atomiques en interaction liantes, on stabilise l'orbitale moléculaire ; à l'inverse, on la déstabilise si on éloigne les orbitales en interaction liante et que l'on rapproche

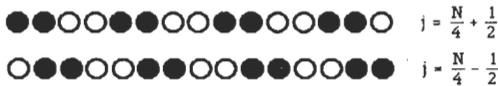
les orbitales en interaction antiliante. Par déformation du système carré, on a levée de dégénérescence des orbitales  $\Psi_2$  et  $\Psi_3$  :



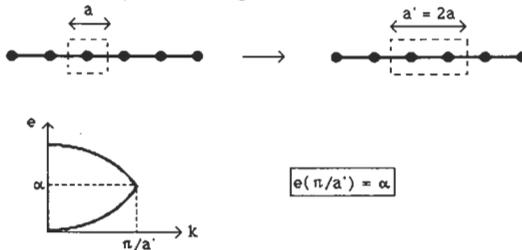
Dans les deux cas, le schéma d'occupation des niveaux d'énergie montre que la distorsion correspond à une stabilisation du système : c'est l'effet Jahn-Teller.



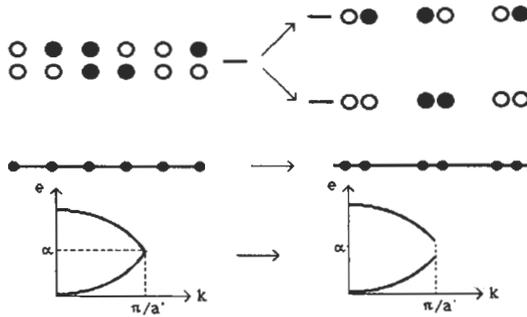
3.3.2.1.



Les deux orbitales ont la même énergie.

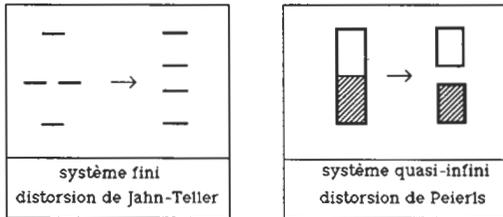


3.3.2.2. Comme en 3.3.1.2., la distorsion abaisse l'énergie de l'orbitale moléculaire si elle éloigne les orbitales atomiques antiliantes et rapproche les orbitales atomiques liantes et vice-versa.



3.3.2.3. L'énergie  $e_1(k)$  est abaissée : de façon analogue à ce qui a été vu en 3.3.1.2., la distorsion stabilise la structure si la bande est à moitié remplie : c'est la distorsion de Peierls.

3.3.2.4.

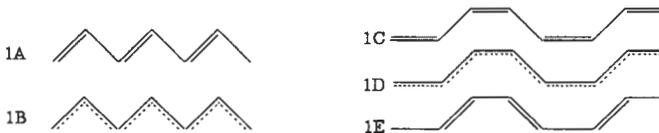


3.3.2.5. La distorsion de Peierls fait apparaître une bande interdite : le système unidimensionnel devient isolant. On peut le rendre semi-conducteur par dopage.

3.3.3. Application au cas du polyacétylène

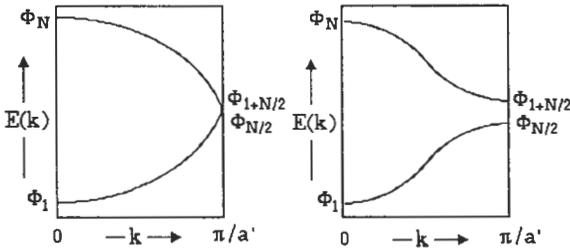
L'application au polyacétylène peut être envisagée comme suit, dans le cadre de la théorie des bandes introduite plus haut (le corrigé est volontairement détaillé mais il est bien évident que l'on ne demandait aux candidats que des considérations qualitatives).

La figure rappelle les différentes formes du polyacétylène : trans-transoïde alternée (1A) et régulière trans (1B), cis-transoïde (1C), régulière cis (1D), trans-cisoïde (1E).



Les  $N$  orbitales de la chaîne t-t peuvent être engendrées par combinaison linéaire des  $N/2$  orbitales  $\pi_{cc}$  et  $N/2$  orbitales  $\pi^*_{cc}$  ( $N/2$ ), représentées ci-dessous avec les conventions de l'énoncé. Les orbitales  $\Phi_1$  à  $\Phi_{N/2}$  sont issues de la combinaison des orbitales  $\pi_{cc}$  ( $\Phi_1$  la plus stable,  $\Phi_{N/2}$  la plus antiliante) tandis que les orbitales  $\Phi_{1+N/2}$  à  $\Phi_N$  sont construites à partir des orbitales  $\pi^*_{cc}$  ( $\Phi_{1+N/2}$





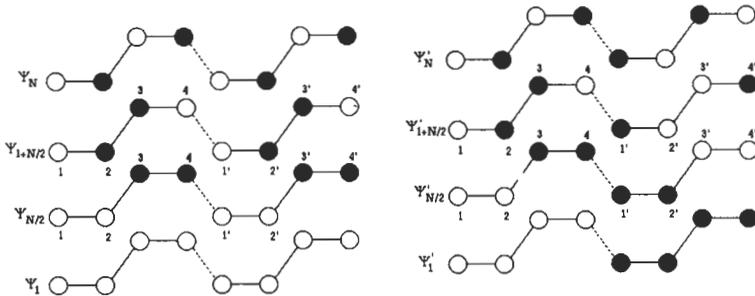
Si l'on examine maintenant le cas des autres formes, cis-transoïde c-t (schéma 1C) et trans-cisoïde t-c (schéma 1E), et la forme régulière cis correspondante (schéma 1D), on peut faire la même analyse, en construisant comme précédemment les orbitales de bande  $\Psi_1$  à  $\Psi_N$  (au centre de la zone ( $k=0$ ) et en limite de zone ( $k=\pi/a''$ )) à partir des orbitales moléculaires  $\pi$  de la maille élémentaire. Les schémas ci-dessous illustrent les orbitales utiles à notre démonstration. Ainsi, à  $k=0$ ,  $\Psi_{N/2}$  (ou  $\Psi_N$ ) est la combinaison la moins stable des O.M.  $\pi_-$  (ou  $\pi^*$ ) tandis que  $\Psi_{1+N/2}$  (ou  $\Psi_1$ ) est la combinaison la plus stable des O.M.  $\pi^*_+$  (ou  $\pi^*_+$ ). De même, à  $k=\pi/a''$ ,  $\Psi'_1$  (ou  $\Psi'_{1+N/2}$ ) est la combinaison la moins stable des O.M.  $\pi_+$  (ou  $\pi^*_+$ ) tandis que  $\Psi'_{N/2}$  (ou  $\Psi'_N$ ) est la combinaison la plus stable des O.M.  $\pi_-$  (ou  $\pi^*$ ).

Le diagramme donnant les énergies de bande de la forme régulière 1D est illustré ci-dessous. On remarque :

- (i) un double repliement, correspondant à la présence de quatre orbitales  $\pi$  dans la maille élémentaire ;
- (ii) un nouveau paramètre de maille  $a'$  ;
- (iii) une bande interdite entre les orbitales de bande  $\Psi_{N/2}$  et  $\Psi_{1+N/2}$  à  $k=0$ .

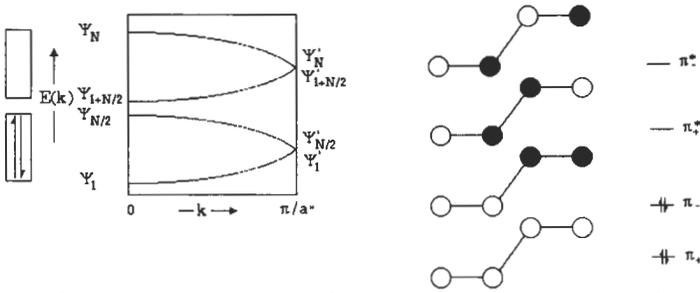
Ce dernier phénomène résulte des interactions à travers l'espace entre les atomes 2 et 1' ou 4 et 3', liantes dans  $\Psi_{N/2}$  ( $k=0$ ) et antiliantes dans  $\Psi_{1+N/2}$  ( $k=0$ ).

La dégénérescence à  $k=\pi/a''$  des niveaux de  $\Psi_1$  et de  $\Psi_{N/2}$  et des niveaux de  $\Psi_{1+N/2}$  et de  $\Psi_N$  s'explique par les propriétés de symétrie de la chaîne (axe de rotation hélicoïdal d'ordre 2).

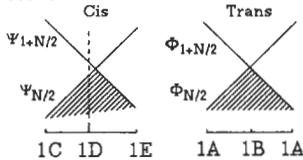


Orbitales de bande  $\Psi_1$  à  $\Psi_N$  ( $k=0$ )

Orbitales de bande  $\Psi'_1$  à  $\Psi'_N$  ( $k=\pi/a''$ )



L'évolution de la largeur des bandes interdites dans le trans et dans le cis polyacétylène en fonction de la formation des doubles liaisons est résumée dans les deux schémas ci-dessous.

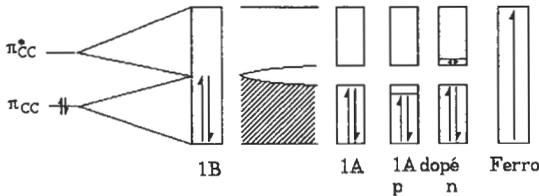


Evolution de la bande interdite en fonction de la formation des liaisons C=C

Sur le schéma de gauche, la forme régulière cis 1D comporte une bande interdite (trait pointillé). L'évolution vers la forme cis-transoïde c-t, 1C, stabilise l'orbitale  $\Psi_{N/2}$  et la structure correspondante. L'évolution vers la forme trans-cisoïde t-c, 1E, après croisement des niveaux  $\Psi_{N/2}$  et  $\Psi_{1+N/2}$  est possible sans être spontanée car il faut déformer la structure régulière pour parvenir à la dégénérescence des niveaux  $\Psi_{N/2}$  et  $\Psi_{1+N/2}$ . La forme cis-transoïde c-t est un peu plus stable que la forme trans-cisoïde t-c.

Le schéma de droite, est relatif au trans-polyacétylène, avec les deux formes trans-transoïde 1A de part et d'autre de la forme régulière 1B. La bande interdite est plus large pour 1C que pour 1A et moins large pour 1E que pour 1A.

Le dopage de la forme t-t du polyacétylène correspond à une addition d'électrons à la bande de conduction (processus de réduction, dopage n), ou au départ d'électrons de la bande de valence (processus d'oxydation, dopage p). Les deux possibilités sont illustrées ci-dessous, avec le cas très improbable d'un état ferromagnétique avec occupation de tous les niveaux de la bande d'énergie par des électrons à spin parallèle quand la répulsion coulombienne sur un site est importante. De fait, le polyacétylène, l'éthylène ou le benzène ne sont pas ferromagnétiques.



### 3.3.4 Généralisation en chimie organique et inorganique.

L'approche précédente s'applique aussi bien en chimie inorganique qu'en chimie organique. Elle est utilisable pour des polymères conjugués comme le polyacétylène, comme pour des empilements moléculaires du type TTF / TCNQ (conducteur unidimensionnel organique) ou organominéraux du type  $(\text{TMTSF})_2\text{X}^-$  (premiers supraconducteurs organiques où  $\text{X}^-$  est un anion inorganique et TMTSF le tétraméthyltétraselefulvalène). Dans ce cas, on envisage les recouvrements  $S$  le long des empilements moléculaires, qui sont uniformes (empilement régulier conduisant à un matériau conducteur quand la bande est partiellement vacante), ou irréguliers (formation de dimères, trimères, tétramères, avec apparition de gaps dans la bande de valence et transition de Peierls conducteur  $\rightarrow$  semiconducteur).

En chimie inorganique <sup>7</sup>, la même approche peut être appliquée aux composés à valence mixte <sup>8</sup>, aux porphyrines ou aux phtalocyanines métalliques partiellement oxydées <sup>9</sup> ou à des composés du type KCP,  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3}$  <sup>10</sup>. Dans ce dernier cas, par exemple, dans  $\text{K}_2\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4$  la bande  $d_{z^2}$  est pleine, la distance Pt-Pt est longue  $> 3\text{Å}$ , le composé est isolant. L'oxydation partielle du matériau par le brome aboutit au KCP : la bande  $d_{z^2}$  est partiellement vide, le platine est formellement à l'état II et IV, les niveaux antiliants sont partiellement dépeuplés, les distances Pt-Pt sont plus courtes et le matériau est conducteur. A basse température, la distorsion de Peierls conduit à un semiconducteur.

### ELEMENTS DE BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. Hoffmann, How chemistry and physics meet in the solid state, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 846-878, 1987
- (2) T.A. Albright, J.K. Burdett, M.H. Whangbo, *Orbital interactions in chemistry*, Wiley, New-York, 1985, notamment le chapitre 13
- (3) P.A. Cox, *The electronic structure and chemistry of solids*, Oxford university press, Londres, 1987
- (4) *Handbook of conducting polymers*, volumes 1 et 2, édité par T.A. Skotheim, Dekker, New York, 1986, en particulier les articles de Baughman, Bott, Brédas, Cowan, Feast, Kaner, McDiarmid
- (5) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-Natta catalyst solution, *J. Polymer Science*, **12**, 11-20, 1974
- (6) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, Thermal Cis-Trans isomerization and decomposition of polyacetylene, *J. Polymer Science*, **13**, 1943-1950, 1975
- (7) M.A. Schen, F.E. Karasz, J.C. Chien, Kinetics and mechanism of acetylene polymerization, *J. Polymer Science*, **21**, 2787-2812, 1983
- (8) J.S. Miller, A.J. Epstein, Editeurs, Synthesis and properties of low-dimensional materials, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, Vol. 313, 1978, 594-616, 1978
- (9) P. Day, Les composés à valence mixte, *La Recherche*, Mars 1981
- (10) T.J. Marks, Rational synthesis of new unidimensional solids : chemical and physical studies of mixed-valence polyiodides, in ref 7.
- (11) C.J. Schramm, R.P. Scaringe, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, T.J. Marks, Chemical, spectral, structural, and charge transport properties of the molecular metals produced by iodination of nickel phtalocyanine, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6702-6713, 1980
- (12) M.H. Whangbo, R. Hoffmann, The band structure of the tetracyanoplatinate chain, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6093-6098, 1978.

Mme I. RICO

MM. F. MASSIAS, J.C. MORLAES, M. VERDAGUER

# Agrégation

## OPTION : CHIMIE

### Épreuve : C

#### Première Partie. FORMATION DE CYCLOBUTANES ET DE CYCLES PONTES

##### 1.1.1. Interactions entre orbitales moléculaires $\pi$ analysées par la méthode des perturbations.

On peut choisir les coefficients  $c_{ml}$  et  $c'_{n1} > 0$ . Si les deux OM  $\chi_m$  et  $\chi'_n$  sont de même symétrie,  $c_{mp}$  et  $c'_{nq}$  sont tous deux de même signe, et  $c_{mp} c'_{nq} = c_{ml} c'_{n1} > 0$ . Le terme d'interaction  $P_{mn}$  n'est donc pas nul et l'interaction entraîne un changement dans l'énergie des orbitales  $\chi_m$  et  $\chi'_n$ .

Si les orbitales n'ont pas la même symétrie,  $c_{mp}$  et  $c'_{nq}$  sont de signes opposés et  $c_{ml} c'_{n1} + c_{mp} c'_{nq} = 0$ . Il n'y a pas de changement d'énergie pour les OM.

1.1.2. La stabilisation d'une orbitale est égale à la déstabilisation de l'autre d'une quantité  $\pm P_{mn}$  ou  $\pm \frac{(P_{mn})^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$

avec  $P_{mn} = 2 \cdot c_{ml} c'_{n1}$  pour des orbitales de même symétrie

Si l'occupation des OM  $\chi_m$  et  $\chi'_n$  est complète, l'énergie  $\pi$  du système en interaction est :

$$2(E_m^{(0)} - P_{mn}) + 2(E_m^{(0)} + P_{mn}) = 4 E_m^{(0)}$$

si les orbitales sont dégénérées, et

$$2 \left[ \frac{E_m^{(0)} - (P_{mn})^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right] + 2 \left[ \frac{E_n^{(0)} + (P_{mn})^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right] = 2(E_m^{(0)} + E_n^{(0)})$$

si les orbitales ne sont pas dégénérées.

Dans les deux cas, cette énergie est la même que celle du système sans interaction. Dans les trois autres possibilités d'occupation (1,2 ou 3 électrons) la plus basse énergie possible pour le système des électrons décrits par les orbitales en interaction est inférieure à celle des électrons dans les orbitales isolées.

## 1.2. Dimérisation de l'éthylène

1.2.1. A priori, les interactions à considérer sont celles de  $\chi_1$  avec  $\chi_1'$  et  $\chi_2'$  et celles de  $\chi_2$  avec  $\chi_1'$  et  $\chi_2'$ . Les seules interactions efficaces se font entre les orbitales de même symétrie par rapport au plan  $P_1$  donc entre les orbitales dégénérées  $\chi_1$  et  $\chi_1'$  (symétriques par rapport à  $P_1$  et d'énergie  $\alpha + \beta$ ) et entre les orbitales dégénérées  $\chi_2$  et  $\chi_2'$  (antisymétriques par rapport à  $P_1$  et d'énergie  $\alpha - \beta$ )

1.2.2. : Energie des orbitales en interaction :

$\alpha + \beta \pm 2 \cdot (1/\sqrt{2}) \cdot (1/\sqrt{2}) \beta' = \alpha + \beta \pm \beta'$  pour les orbitales provenant de l'interaction de  $\chi_1$  et  $\chi_1'$

$\alpha - \beta \pm 2 \cdot (1/\sqrt{2}) \cdot (1/\sqrt{2}) \beta' = \alpha - \beta \pm \beta'$  pour les orbitales provenant de l'interaction de  $\chi_2$  et  $\chi_2'$

1.2.3. Schéma d'occupation des orbitales du système en interaction (figure 1)

1.2.4 Remplissage des orbitales pour l'interaction entre une molécule excitée et une molécule dans son état fondamental (figure 2) :

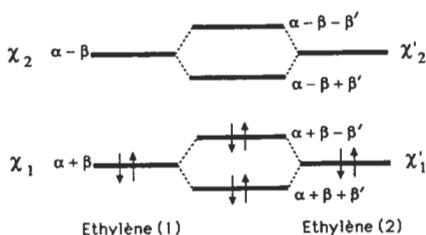


FIGURE 1

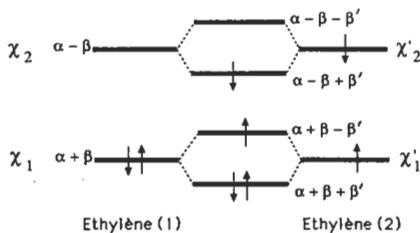


FIGURE 2

Energie de stabilisation  $\pi$  pour la dimérisation thermique :

$$E_{\pi} = 4(\alpha + \beta) - 2(\alpha + \beta + \beta') - 2(\alpha + \beta - \beta') = 0$$

Energie de stabilisation  $\pi$  pour la dimérisation photochimique :

$$E_{\pi} = [3(\alpha + \beta) + (\alpha - \beta)] - 2(\alpha + \beta + \beta') - (\alpha + \beta - \beta') - (\alpha - \beta + \beta') \\ = -2\beta' > 0$$

Avec la convention choisie pour définir l'énergie de stabilisation  $E_{\pi}$ , une énergie positive correspond à un système en interaction plus stable que celui des molécules isolées. Les interactions  $\pi$  sont stabilisantes pour la dimérisation photochimique, mais non pour la dimérisation thermique.

### 1.3. Cycloaddition du type de Diels-Alder

1.3.1. Les orbitales moléculaires du butadiène (dans la conformation *s-cis*) et de l'éthylène ont, par rapport au plan  $P_1$ , les symétries suivantes, pour la réaction thermique (figure 3) et la réaction photochimique (figure 4) :

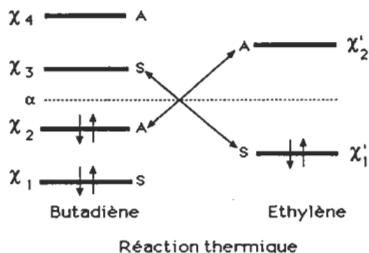


FIGURE 3

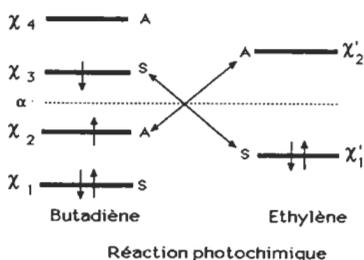


FIGURE 4

Les interactions entre orbitales pleines, ou les interactions entre orbitales de symétries différentes, n'apportent aucune stabilisation; seules sont à considérer :

1.3.1.1. les interactions entre  $\chi_2$  et  $\chi'_2$  et entre  $\chi_3$  et  $\chi'_1$ , pour la réaction par voie thermique.

1.3.1.2. les interactions entre  $\chi_2$  et  $\chi'_1$  et entre  $\chi_3$  et  $\chi'_2$ , pour la réaction par voie photochimique.

C'est la molécule de butadiène qui est le plus facilement excitée car les niveaux d'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée et de la plus basse vacante sont plus proches que dans l'éthylène. L'absorption de lumière se fait donc pour une longueur d'onde plus proche du visible.

Les interactions entre les orbitales  $\chi_1$  et  $\chi'_1$  entraînent une modification des niveaux d'énergie, mais pas de stabilisation nette, puisqu'ils sont tous deux occupés. On ne représentera pas ces modifications de niveaux sur les schémas suivants.

## 1.3.2

REACTION THERMIQUE Interactions stabilisantes (figure 5)

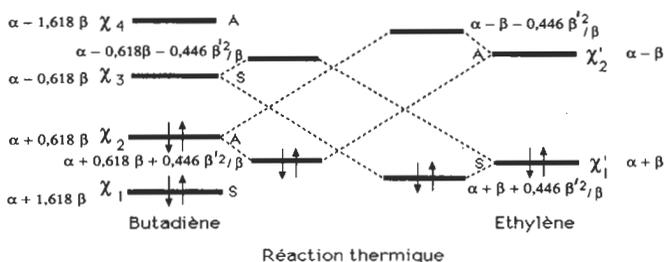


FIGURE 5

La stabilisation  $\pi$  provient uniquement des électrons de  $\chi_2$  et  $\chi_1'$ . Dans le cas d'une interaction entre orbitales non-dégénérées, la stabilisation  $\pi$  est :

$$E_{\pi} = E_m^{(0)} - E_m^{(2)} = \frac{(P_{mn})^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{(2 \cdot c_{m1} \cdot c_{n1})^2 \cdot \beta^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

D'où : - stabilisation pour un électron de  $\chi_2$  :

$$\frac{(2 \cdot 0,707 \cdot 0,601)^2 \beta^2}{(\alpha - \beta) - (\alpha + 0,618 \beta)} = -0,446 \frac{\beta^2}{\beta}$$

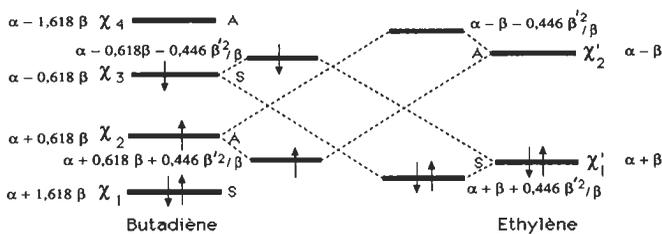
- stabilisation pour un électron de  $\chi_1'$  :

$$\frac{(2 \cdot 0,707 \cdot 0,601)^2 \beta^2}{(\alpha - 0,618 \beta) - (\alpha + \beta)} = -0,446 \frac{\beta^2}{\beta}$$

Energie de stabilisation  $\pi$  pour la réaction thermique :

$$E_{\pi} = -4 \times 0,446 \frac{\beta^2}{\beta} = -1,784 \frac{\beta^2}{\beta} > 0$$

## REACTION PHOTOCHEMIQUE Interactions stabilisantes (figure 6)



Réaction photochimique

FIGURE 6

La stabilisation  $\pi$  provient uniquement des électrons de  $\chi_2$ ,  $\chi_3$  et  $\chi'_1$   
 D'où : - stabilisation pour un électron de  $\chi_2$  :  $-0,446 \beta'^2/\beta$   
 - stabilisation pour un électron de  $\chi'_1$  :  $-0,446 \beta'^2/\beta$   
 - déstabilisation pour un électron de  $\chi_3$  :  

$$\frac{-(2*0,707*0,601)^2 \beta'^2}{(\alpha - 0,618 \beta) - (\alpha + \beta)} = \frac{0,446 \beta'^2}{\beta} < 0$$

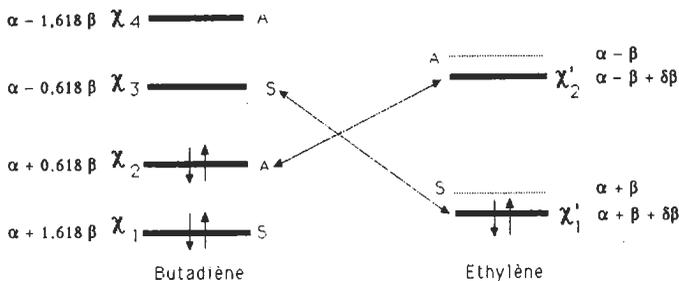
Energie de stabilisation  $\pi$  pour la réaction photochimique :

les trois électrons de  $\chi_2$  et  $\chi'_1$  sont stabilisés, celui de  $\chi_3$  est déstabilisé

$$E_{\pi} = 3 \times \frac{0,446 \beta'^2}{\beta} - \frac{0,446 \beta'^2}{\beta} = - \frac{0,892 \beta'^2}{\beta} > 0$$

La réaction thermique est donc favorisée

1,3,3. La substitution électrophile produit un abaissement des orbitales de l'éthylène (figure 7).



Réaction thermique

FIGURE 7

On suppose que le terme de perturbation  $P_{ij}^2$  est le même que dans le cas de l'éthylène, où il vaut :  $P = [1/\sqrt{2} \cdot 0,601 \cdot 2]^2 \beta^2 = 0,722 \beta^2$

$$\text{Energie d'interaction entre } \chi_3 \text{ et } \chi_1' : \frac{0,722 \beta^2}{(\alpha - 0,618 \beta) - (\alpha + \beta + \delta \beta)}$$

$$\text{Energie d'interaction entre } \chi_2 \text{ et } \chi_2' : \frac{0,722 \beta^2}{(\alpha - \beta + \delta \beta) - (\alpha + 0,618 \beta)}$$

$$\text{Energie de stabilisation } E_{\pi} = 2 \cdot 0,722 \beta^2 \left[ \frac{1}{-1,618 \beta - \delta \beta} + \frac{1}{-1,618 \beta + \delta \beta} \right]$$

et avec un développement limité au second ordre :

$$E_{\pi} = -0,892 \frac{\beta^2}{\beta} \left[ \frac{1}{1 + \frac{\delta}{1,618}} + \frac{1}{1 - \frac{\delta}{1,618}} \right]$$

$$E = 0,892 \frac{\beta^2}{\beta} \left[ 2 + \frac{2\delta^2}{1,618^2} \right] > 1,784 \frac{\beta^2}{\beta} \quad \begin{array}{l} \text{valeur pour l'éthylène} \\ \text{non substitué.} \end{array}$$

L'énergie de stabilisation étant plus grande pour l'éthylène substitué, la réaction de Diels-Alder est plus facile qu'avec l'éthylène non substitué. Ce résultat est connu sous le nom de Règle d'Alder

#### 1.4. Dimérisation du cyclopentadiène

1.4.1. Les interactions stabilisantes ont lieu entre la plus haute orbitale moléculaire occupée de l'un des cyclopentadiènes et la plus basse vacante de l'autre, donc entre  $\chi_3$  et  $\chi_2'$  et entre  $\chi_2$  et  $\chi_3'$ , selon les schémas de la figure 8. (seules les interactions entre  $\chi_3$  et  $\chi_2'$  ont été représentées. On arrive à la même conclusion en considérant les deux autres interactions)

1.4.2. On voit sur les schémas que les interactions secondaires qui existent, dans l'état de transition endo, entre  $\psi_2$  et  $\psi_4'$ , et entre  $\psi_3$  et  $\psi_3'$ , sont stabilisantes.

Ces interactions n'existent pas dans l'état de transition exo, qui est donc moins favorisé. En général, on observe donc une prédominance de l'isomère endo.

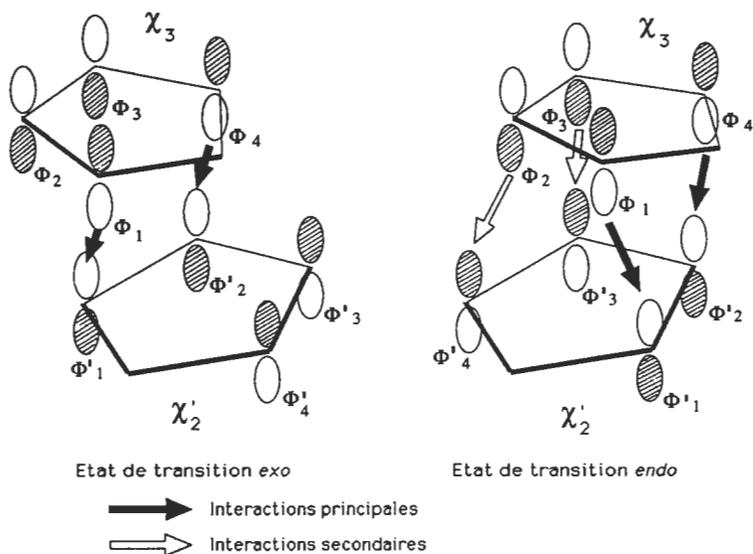


FIGURE 8

## Deuxième Partie. UNE METHODE DE RETRECISSEMENT DE CYCLES : LA REACTION DE FAVORSKII

### 2.1. Préparation de la cyclohexanone marquée

A partir des réactifs indiqués, une suite de réactions possibles est la suivante (figure 9) : double substitution nucléophile du 1,5-dibromopentane par l'ion cyanure, hydrolyse acido-catalysée du bis-nitrile, estérification du diacide par le diazométhane, cyclisation de Dieckmann du diester par l'hydrure de sodium, hydrolyse et décarboxylation du  $\beta$ -cétone-ester cyclique.

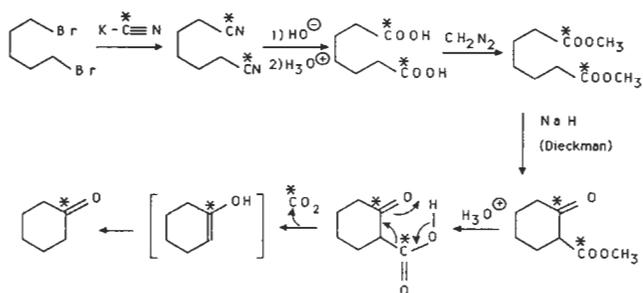


FIGURE 9

## 2.2. Mécanisme de la réaction de Favorskii

## 2.2.1.b. Réduction de Meerwein-Ponndorf-Verley

Mécanisme : transfert d'un ion hydruure et réaction d'échange (figure 10). L'équilibre est déplacé en faveur du 2-chlorocyclohexanol par distillation de l'acétone formée :

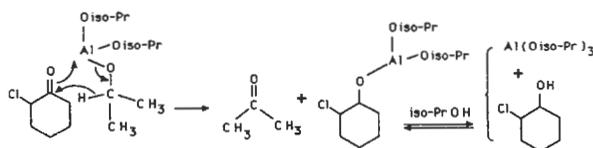


FIGURE 10

2.2.2. Masse molaire de  $C_6H_{11}OCl = 134,5$  g

$73,3/134,5 = 0,545$  mole de 3. masse molaire de l'époxyde de cyclohexène

$C_6H_{10}O = 98$  g. Rendement apparent :  $20,4 \times 100 / (98 \times 0,545) = 38,2 \%$

En fait, seul le produit *trans* peut donner l'époxyde, la réaction faisant intervenir la participation du groupe hydroxyle voisin (sous forme d'ion alcoolate) (figure 11) :

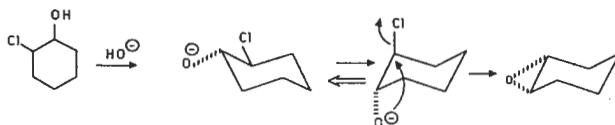


FIGURE 11

Il y a donc seulement 55% du mélange qui peuvent réagir; d'où un rendement réel :  $38,2/0,55 = 69,5 \%$ .

2.2.3. Marquage de la chlorocyclohexanone 6 (figure 12). Dans l'époxyde 4, les deux carbones du cycle époxyde sont équivalents. Une dégradation isolant l'un d'eux donnerait donc, statistiquement, une molécule contenant 50 % de la radioactivité initiale. L'ouverture de l'époxyde par HCl ne détruit pas cette équivalence puisque la probabilité de rupture de chaque liaison C-O est la même :

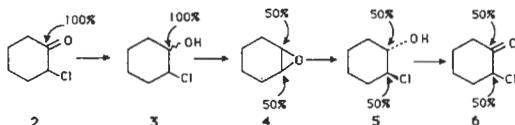


FIGURE 12

2.2.4.1. : structure de l'acide azothydrique (figure 13) :



FIGURE 13

2.2.4.2. Mécanisme de la dégradation de Schmidt d'un acide RCOOH (figure 14) : formation d'un azide par addition acido-catalysée d'acide azothydrique à l'acide; le départ de diazote de l'azide induit un réarrangement en isocyanate, qui est hydrolysé en acide carbamique N-substitué, spontanément décarboxylable. Dans cette dernière étape, l'amine se retrouve sous forme de sel d'ammonium, en raison de l'excès d'acide utilisé. Cette dégradation permet d'isoler l'atome de carbone du groupe carboxyle de l'acide de départ (généralement sous forme de carbonate de baryum) :

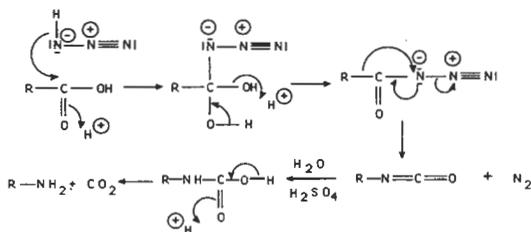


FIGURE 14

2.2.4.3. : Les deux molécules de  $\text{CO}_2$  proviennent des deux atomes de carbone du cycle époxyde de 4. Chacun portait statistiquement 50 % de la radioactivité qui se retrouve entièrement dans  $\text{CO}_2$ . La diamine 10 contient les quatre autres atomes de carbone de 4 et ne contient donc aucune radioactivité.

2.2.5.1. : Mécanisme de la dégradation de la cyclopentanone 12 :  
1ère étape : formation d'une lactame (figure 15) :

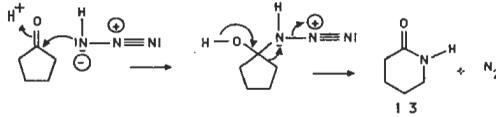


FIGURE 15

2ème étape : hydrolyse de la lactame par chauffage en milieu acide, et dégradation de Schmidt de l'acide formé 14 (figure 16) :

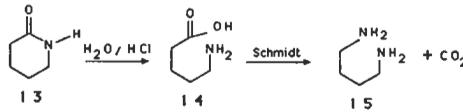


FIGURE 16

2.2.5.2. Comme la cétone 12 contenait 48 % de la radioactivité initiale, et que 24 % se trouve dans 15, le reste (24 %) est dans  $\text{CO}_2$  (issu du carbone du carbonyle de 12) provenant de la dernière dégradation de Schmidt. Les deux atomes de carbone qui portent une fonction amine dans 15 sont équivalents et proviennent des deux atomes équivalents situés en  $\alpha$  et  $\alpha'$  du groupe carbonyle de 12. Chacun porte donc statistiquement la moitié de la radioactivité de la molécule correspondante. D'où la répartition (figure 17) :

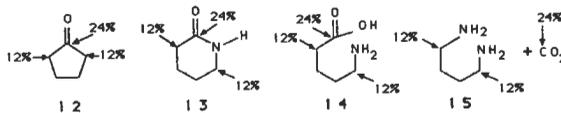


FIGURE 17

### 2.2.6. Mécanisme de la réaction de Favorskii

Comme dans toute étude de mécanisme, il faut éliminer, parmi les mécanismes a priori plausibles, ceux qui sont incompatibles avec un ou plusieurs résultats expérimentaux.

Le mécanisme A fait intervenir un époxy-éther : la réaction 2 montre que dans les conditions de la réaction de Favorskii, ces époxy-éthers donnent des hydroxy-acétals, sans réarrangement en esters, ce qui exclut ce mécanisme dans tous les cas.

Les mécanismes B et D sont exclus car, dans les deux cas, l'étape cinétiquement déterminante (la formation du carbène pour le mécanisme B, formation du carbocation pour le mécanisme D) est un processus unimoléculaire, incompatible avec une cinétique du second ordre comme celle de la réaction 4.

En outre, le mécanisme B exige la présence d'un hydrogène sur l'atome de carbone qui porte l'halogène; il est donc incompatible avec le résultat de la réaction 3.

Le mécanisme E fait intervenir une cyclopropanone comme intermédiaire. Dans la réaction 1 cet intermédiaire est le même quelle que soit la cétone de départ, ce qui explique la formation d'un seul produit qui provient de celle des deux ouvertures de la cyclopropanone qui donne l'anion le plus stable (stabilisé par délocalisation avec le noyau phényle) (figure 18).

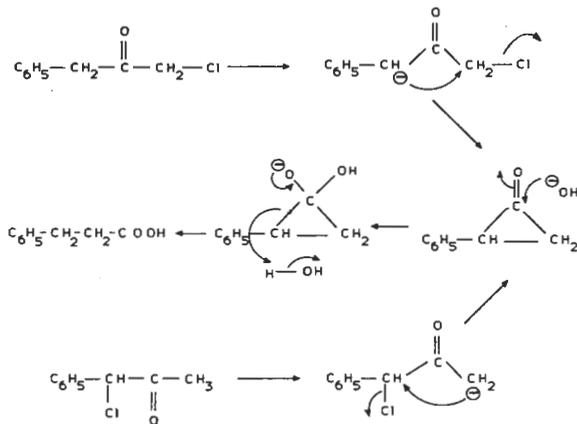


FIGURE 18

Ce résultat est incompatible avec le mécanisme C qui doit donner deux produits différents pour la réaction 1, alors que le second n'est pas observé (figure 19)

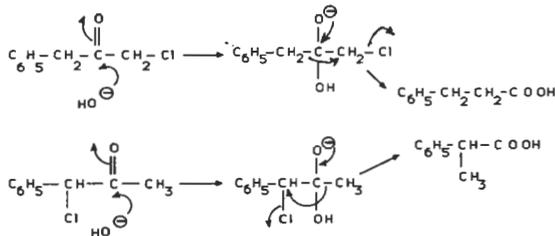


FIGURE 19

Le mécanisme E paraît donc le plus probable

S'il n'y a pas d'atome d'hydrogène en  $\alpha'$ , le mécanisme E ne peut pas opérer. Seul le mécanisme C reste possible. Il en est de même si, pour une raison quelconque, le carbanion qui proviendrait de l'arrachement du proton en  $\alpha'$  ne peut se former, c'est à dire si la cétone n'est pas énolisable vers le carbone  $\alpha'$ .

### 2.2.7. Interprétation du marquage isotopique

La 2-chlorocyclohexanone se réarrange par le mécanisme E : la répartition isotopique est compatible avec ce mécanisme et non avec le mécanisme C, pour lequel toute la radioactivité de 12 doit se trouver dans le dioxyde de carbone provenant de la double dégradation de Schmidt.

Mécanisme E (figure 20)

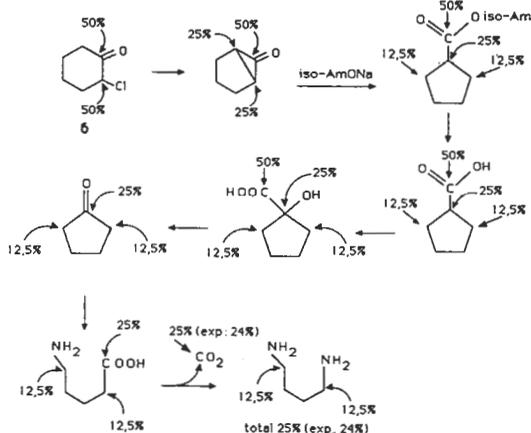
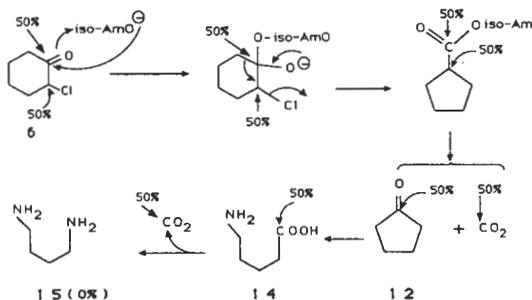


FIGURE 20

Mécanisme C (figure 21)



### 2.3.1. Réaction de Favorskii de dibromocétones

Dans les deux cas examinés, l'ouverture de la cyclopropanone intermédiaire aboutit à un carbanion qui possède un atome de brome sur un carbone adjacent. Dans les deux cas, la stabilisation du carbanion se fait par élimination de cet atome de brome et non par capture d'un proton. C'est donc la position du deuxième atome de brome qui fixe la position de la double liaison finale, conjuguée dans la réaction A, non conjuguée dans la réaction B.

Réaction A (figure 22) :

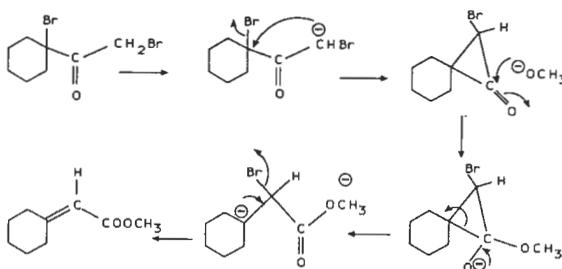


FIGURE 22

Réaction B (figure 23) :

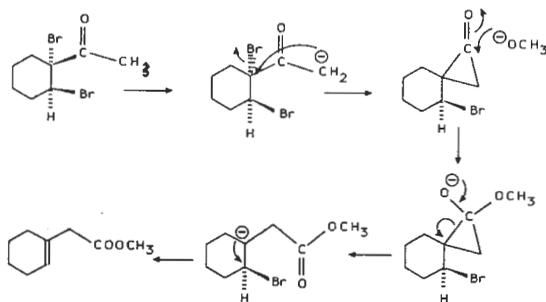


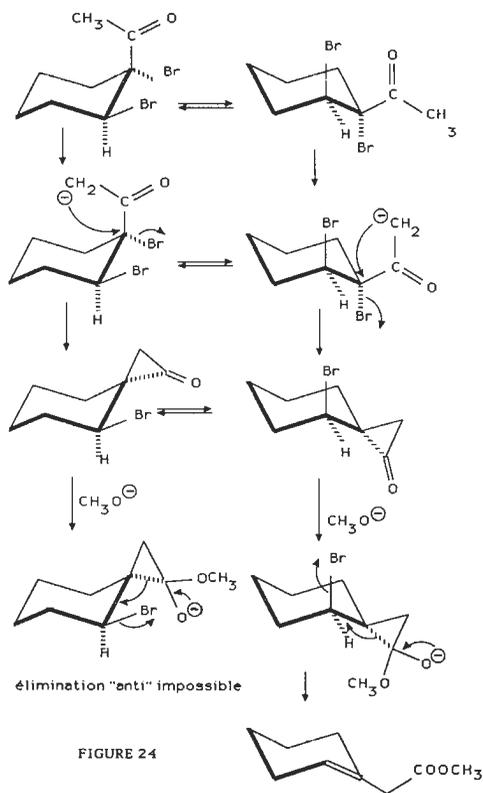
FIGURE 23

### 2.3.2. Stéréochimie de la réaction B

Dans la réaction B, la molécule de départ présente un équilibre conformationnel. Les deux conformères peuvent donner stéréospécifiquement

une cyclopropanone qui a la même configuration dans les deux cas, mais qui présente elle aussi un équilibre conformationnel. Seul le conformère dont le brome est axial peut réagir dans une élimination de type  $E_2$  : lors de l'ouverture de la cyclopropanone, la liaison rompue est alors dans une disposition quasi antipériplanaire par rapport à la liaison C-Br, ce qui est la disposition stéréoélectronique favorable à une élimination de type  $E_2$ .

(figure 24).



### Troisième Partie : SYNTHÈSE DU TWISTANE

3.1. Les produits **A** et **B** proviennent des deux possibilités de cycloaddition. On appellera **A** le produit d'addition endo et **B** le produit

d'addition exo de la réaction de Diels-Alder. La formation du produit d'addition endo est favorisée

### 3.2 Réduction des esters en alcools (figure 25)



FIGURE 25

### 3.3 Estérification des alcools en mésylates (figure 26)

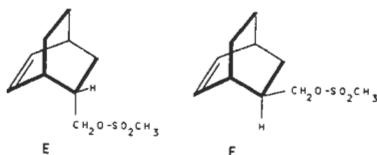


FIGURE 26

### 3.4 Substitution des mésylates par des groupes nitrile.

#### 3.4.1 (figure 27)

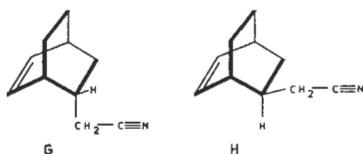
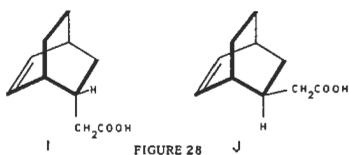


FIGURE 27

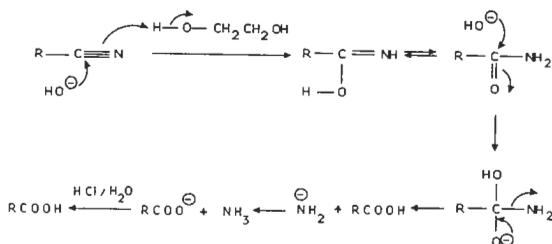
3.4.2 La réaction, qui est une double substitution sur des mésylates d'alcools primaires, est donc de type  $S_N2$ . Elle est favorisée par un solvant dipolaire aprotique comme le DMF.

3.4.3 NaI peut catalyser la réaction en faisant une substitution de OMs par I, suivie d'une substitution de I par CN.  $I^-$  est meilleur nucléophile que  $CN^-$ , et meilleur groupe partant que  $MsO^-$

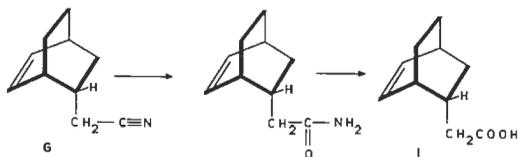
## 3.5.1. Hydrolyse des nitriles en acides (figure 28) :



## 3.5.2. Mécanisme de l'hydrolyse basique d'un nitrile (figure 29) :



Donc sur **G** (figure 30) :



3.6.1. **K** provient de **I**, qui a la même stéréochimie, par une réaction d'iodo-lactonisation.

**I** est transformé en anion carboxylate par la soude.  $I^+$  s'additionne sur la double liaison par la face *exo*, avec participation de l'anion carboxylate par la face *endo* (addition concertée *anti*) (figure 31). Le produit **K**, neutre, passe dans la phase étherée.

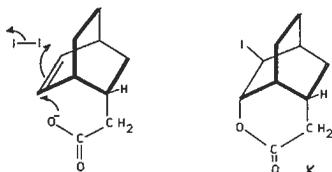


FIGURE 31

3.6.2. Dans le deuxième constituant, provenant de J, l'anion carboxylate ne peut pas participer à l'attaque de la double liaison par l'iode, et l'acide reste, sous forme d'anion, dans la phase aqueuse.

3.7. Réaction d'hydrogénolyse de la liaison C-I de K, donnant la lactone L, réduite ensuite en diol M (figure 32) :

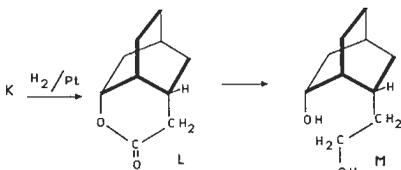


FIGURE 32

3.8.1 et 3.8.3. Structures de N et O (figure 33) :

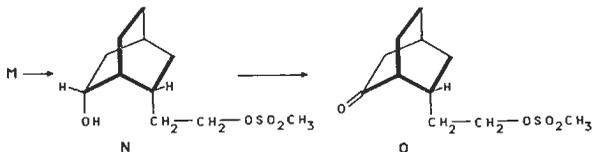


FIGURE 33

3.8.2. Le monomésylate le plus facilement formé, car le moins encombré, est celui de l'alcool primaire.

## 3.9. Synthèse de la twistanone P

## 3.9.1 (figure 34) :

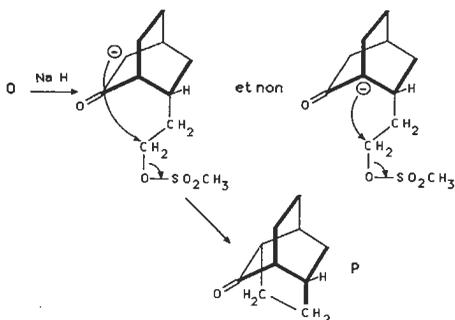


FIGURE 34

3.9.2 Le mésylate O a des atomes d'hydrogene acides, en  $\alpha$  et  $\alpha'$  du carbonyle. Mais celui qui est en tête de pont ne peut pas être arraché car cela reviendrait à introduire une double liaison en tête de pont, ce qui est impossible avec des cycles de cette taille (règle de Bredt). L'anion en  $\alpha$  du carbonyle attaque le mésylate dans une substitution  $S_N2$ , favorisée par l'emploi du DMF, solvant dipolaire aprotique.

3.10. Synthèse du twistane : réduction du carbonyle de P par la réaction de Wolff-Kishner (figure 35) :

La première étape est la formation d'une hydrazone, catalysée par un acide faible comme l'acide acétique, afin de ne pas protoner toutes les molécules d'hydrazine.

La deuxième étape, qui comporte des déprotonations de l'hydrazone, exige un milieu basique fort (KOH).

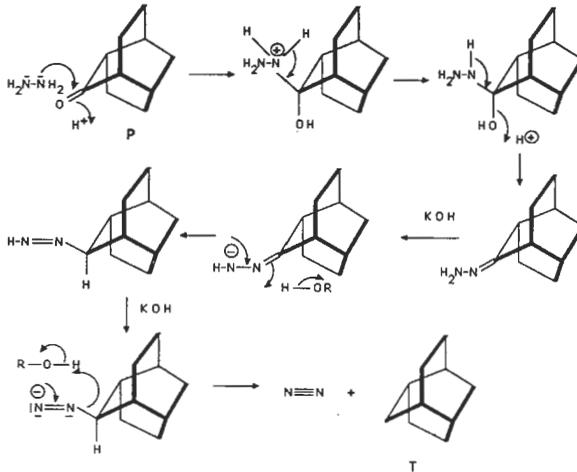


FIGURE 35

#### Quatrième Partie : SYNTHÈSE DU CUBANE

##### 4.1. Synthèse de l'acide cubane-dicarboxylique 17

###### 4.1.1. Les protons les plus acides de 19

sont situés en  $\alpha$  et  $\alpha'$  du  $\text{C}=\text{O}$  et sont les plus facilement enlevés par la base lors de l'élimination de  $\text{HBr}$ . La formation de 22 (et donc aussi de son dimère) correspondrait à l'arrachement du proton  $\beta$ , beaucoup moins acide.

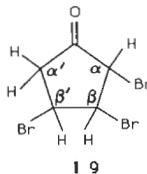


FIGURE 36

4.1.2. D'après les résultats de la première partie, on attend une dimérisation endo. Mais ici les deux doubles liaisons ne sont pas

équivalentes et les deux extrémités de chaque liaison ne sont pas non plus équivalentes; d'où les trois autres possibilités (figure 37) :

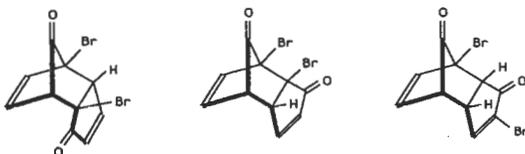


FIGURE 37

#### 4.1.3.

4.1.3.2. Par rapport à la position "normale" d'un groupe carbonyle ( $1715\text{ cm}^{-1}$ ) les fréquences des vibrations  $\nu_{\text{C=O}}$  sont plus élevées (d'environ  $30\text{ cm}^{-1}$ ) si le groupe carbonyle est dans un cyclopentane, et également plus élevées (d'environ  $35\text{ cm}^{-1}$ ) s'il y a un brome en position  $\alpha$  du carbonyle, avec une liaison C-Br située approximativement dans ce plan; c'est le cas ici, où on observe la conjonction des deux effets. Le dédoublement de cette bande correspond aux deux vibrations antisymétrique et symétrique de l'ensemble des deux groupes carbonyles

4.1.3.1. et 4.1.3.3. Les deux doubles liaisons éthyléniques de 21 sont géométriquement bien placées pour donner une réaction de

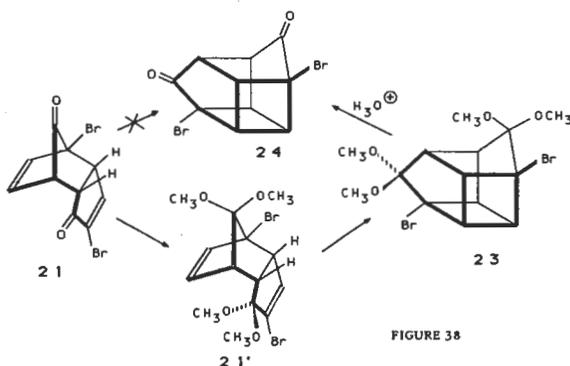


FIGURE 38

cycloaddition  $2 + 2$  mais la structure 24 qui en résulte présente de fortes tensions, qui sont diminuées si les carbonnes  $\text{sp}^2$  deviennent des carbonnes  $\text{sp}^3$ , d'où la formation facile du bis-acétal 23. (Remarque : l'irradiation de

21 en l'absence de méthanol/HCl, ne donne pas 24, ce qui suggère qu'il y a d'abord formation du bis-acétal 21', qui subit ensuite la photocycloaddition pour donner 23) (figure 38)

Le passage de 23 à 24 est une hydrolyse classique d'acétal (figure 39) :

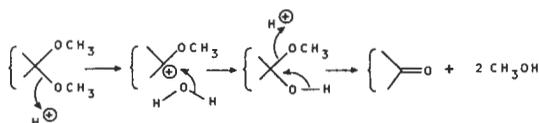


FIGURE 39

4.1.4.1. Si la réaction passe par le mécanisme E, il se forme des cyclopropanones intermédiaires, ce qui conduit à un mélange d'acides cubane-dicarboxyliques provenant des diverses possibilités d'ouverture de ces cyclopropanones (figure 40) :

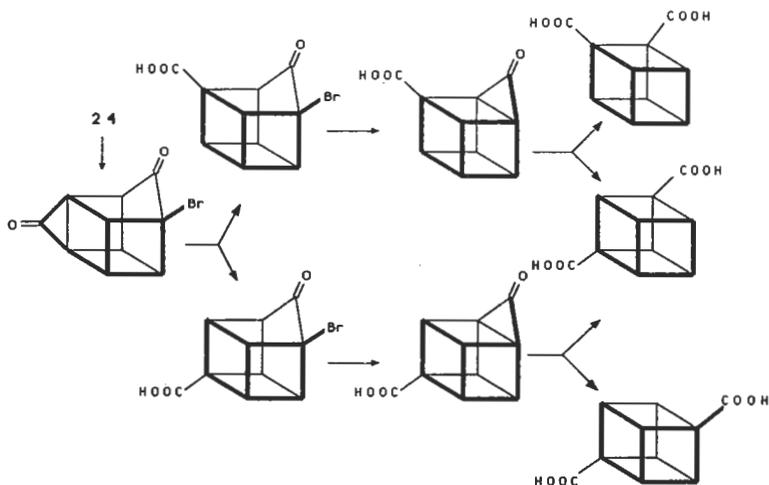


FIGURE 40

Au contraire, dans le mécanisme C, le groupement carboxyle est spécifiquement rattaché au même atome de carbone que celui qui portait l'atome de brome, ce qui conduit au produit unique 17 (figure 41) : C'est donc ce mécanisme qui est suivi ici.

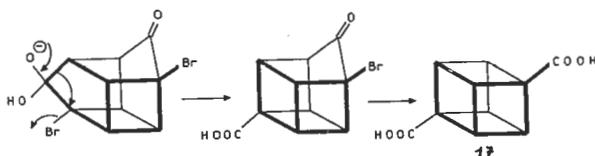


FIGURE 41

4.1.4.2. Malgré la présence d'un atome d'hydrogène en  $\alpha'$  du groupe carbonyle, la réaction ne suit pas le mécanisme E en raison de l'impossibilité de formation du carbanion en tête de pont (règle de Bredt, voir question 3.9.2.).

#### 4.2. Synthèse de l'acide cubane-dicarboxylique 18

4.2.1. La réaction photochimique de cycloaddition dans l'hypothèse où elle se fait de façon concertée, c'est-à-dire si l'état excité n'est pas un état triplet, sera influencée par les interactions entre les OM incomplètement remplies les plus proches; il faut donc considérer les interactions entre  $\chi_2$  et  $\chi'_2$ , et entre  $\chi_3$  et  $\chi'_3$  (figure 42) :

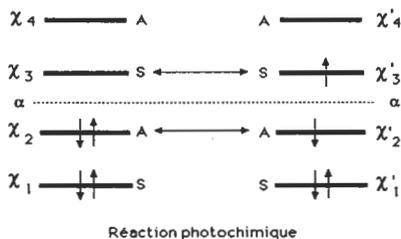


FIGURE 42

Ces interactions sont favorables pour une cycloaddition suprafaciale-suprafaciale, avec les deux orientations relatives possibles des groupements carbonyle (figure 43. On a représenté seulement les interactions entre  $\chi_2$  et  $\chi'_2$ ) : les conclusions seraient les mêmes pour les interactions entre  $\chi_3$  et  $\chi'_3$  ;

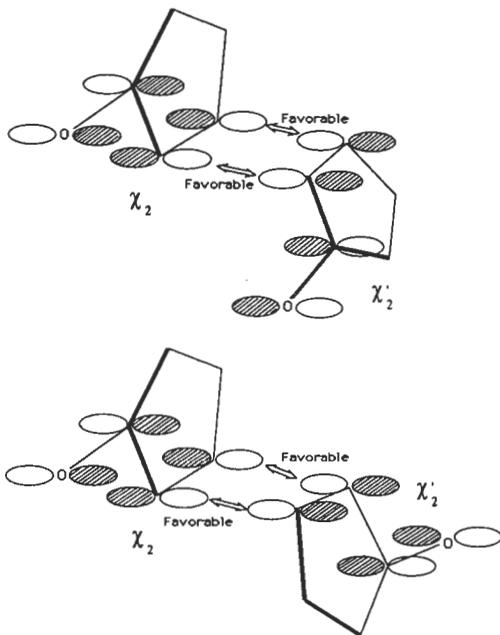


FIGURE 43

#### 4.2.2. Formation du bis-éthylénecétal 29.

4.2.2.1. La disparition des bandes des groupements carbonyle dans le spectre infra-rouge du mélange réactionnel montre la transformation complète de ces groupements en éthylène-cétals. En revanche, le test à la 2,4-dinitrophénylhydrazine ne donnerait rien car ce réactif opère en milieu acide (pH  $\approx$  4) où un éthylène-cétal est alors complètement hydrolysé

4.2.2.2. Mécanisme de formation de l'éthylène-cétal sur l'un des groupements C=O (figure 44):

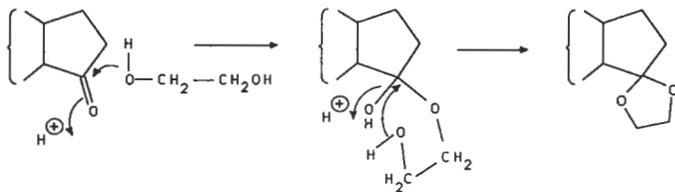


FIGURE 44

4.2.3. La bromuration directe conduirait à la cétone **28'** qui, en milieu basique pourrait donner la réaction de Favorskii, ou encore une réaction de fragmentation (figure 45), en concurrence avec la réaction d'élimination recherchée :

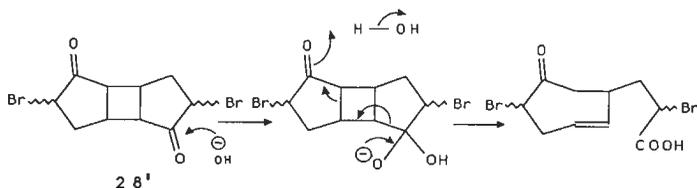


FIGURE 45

4.2.4. Le réarrangement de **32'** par la voie b conduit exclusivement à **35'**. Par contre, par la voie a, on obtiendrait **33'** dont la dimérisation donnerait (en se limitant aux produits de structure *endo*) un mélange d'isomères provenant des diverses possibilités de cycloaddition, pour les mêmes raisons que dans la question 4.1.2.) (figure 46) : Le produit **35'** étant unique, c'est la voie b qui est suivie.

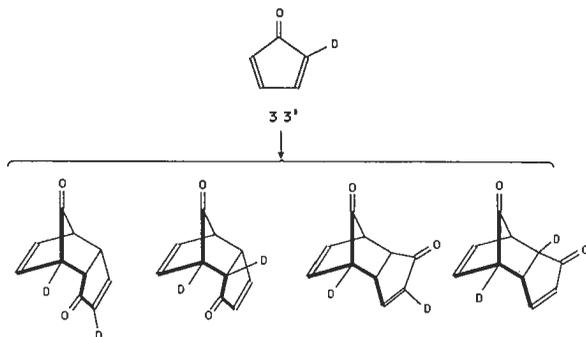


FIGURE 46

4.2.5 Structure de **37** (figure 47):

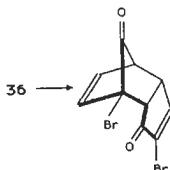


FIGURE 47

## 4.2.6. Acide cubane-dicarboxylique 18

## 4.2.6.1. Eléments de symétrie de 38

Groupe  $C_{2v}$ : un axe  $C_2$  et deux plans  $P_1$  (contenant les groupements esters), et  $P_2$  (perpendiculaire au précédent) (figure 48)

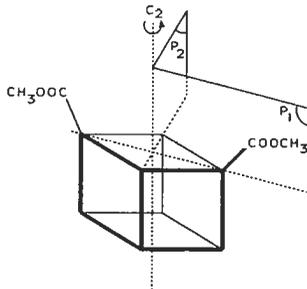


FIGURE 48

- 27 -

## 4.2.6.2. Dans 38, il y a 12 protons :

Les 6 H des groupements méthyle sont équivalents et doivent donc donner un pic unique : c'est le pic fin à 3,70 ppm.

Les 6 H du cubane sont répartis en 3 groupes, chacun formé de deux H équivalents, et ayant des couplages différents avec ceux des autres groupes : d'où l'existence d'un massif complexe entre 4,62 et 3,85 ppm.

## 4.3. Synthèse du cubane 16.

4.3.1. : Structure de 39. Par action de  $SOCl_2$ , le diacide 16 est transformé en dichlorure d'acide qui, par réaction avec l'hydroperoxyde de tertibutyle, donne le diperester 39 (figure 49) :

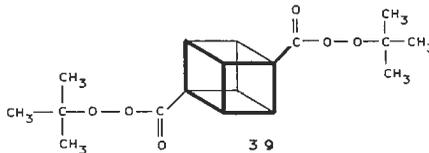


FIGURE 49

### 4.3.2. Décomposition du perester 39

4.3.2.1. c'est l'hydrogène tertiaire du groupement *iso*-propyle du cumène qui est le plus facilement arraché, car la rupture homolytique de cette liaison C-H conduit à un radical tertiaire et benzylique beaucoup plus stable que celui qui proviendrait du départ d'un H d'un groupement méthyle.

4.3.2.2. Mécanisme (figure 50; on a représenté la décomposition d'un perester quelconque RCOOt-Bu) :

La décomposition thermique de 39 entraîne la rupture de la liaison centrale O-O, la plus faible, et la formation de deux radicaux RCOO<sup>•</sup> et t-BuO<sup>•</sup>. Le premier perd facilement une molécule de dioxyde de carbone et donne le radical R<sup>•</sup>, qui peut :

- soit arracher un atome d'hydrogène au cumène : une telle réaction, se produisant deux fois dans le cas du perester 39, conduit au cubane.
- soit se recombiner avec t-BuO<sup>•</sup> (voir 4.3.2.3) .

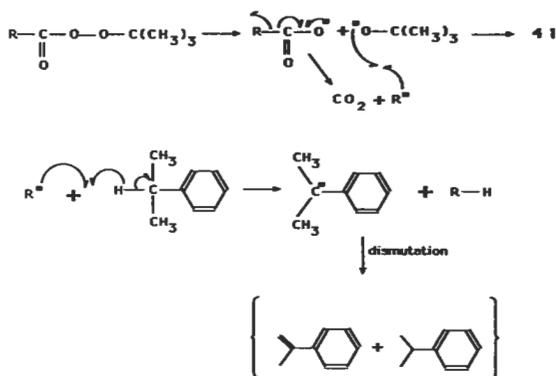


FIGURE 50

4.3.2.3. Le produit 41 peut provenir de la recombinaison du radical t-BuO<sup>•</sup> avec le radical provenant de la décarboxylation : il s'agit donc de 41 (ou 41' si cette recombinaison se produit pour les deux groupements perester) (figure 51) :

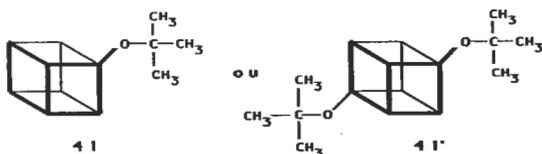


FIGURE 51

4.3.2.4. Le cumène est utilisé dans la préparation industrielle du phénol et de l'acétone.

Mme M-Ch. PARIS

MM. J. P. FOULON, M. GOLFIER, D. MARTIN et G. VILLE.

#### ELEMENTS DE BIBLIOGRAPHIE

K. P. C. VOLLHARDT, *Organic Chemistry* Freeman, 1987.

##### Première partie

T. A. ALBRIGHT, J. K. BURDETT et M. H. WHANGBO, *Orbital interactions in Chemistry*, Wiley, 1985.

Sur la règle d'Alder :

O. EISENSTEIN et NGUYEN T. ANH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1973, p. 2721 et 2723.

NGUYEN T. ANH, E. CANADELL et O. EISENSTEIN, *Tetrahedron*, 34, p. 2283

(1978)

##### Deuxième partie

P. J. CHENIER, *J. Chem. Educ.*, 55, 286 (1978) (Revue sur le réarrangement de Favorskii dans les composés polycycliques pontés).

Mécanisme de la réaction de Favorskii :

R. B. LOFTFIELD *J. amer. chem. Soc.*, 72, p. 632 (1950) et 73, p. 4707 (1951).

C. L. STEVENS, W. MALIK et R. PRATT, *J. amer. chem. Soc.*, 72, p. 4758 (1950)

R. B. WAGNER et J. A. MOORE, *J. amer. chem. Soc.*, 72, p. 974 (1950)

##### Troisième partie

H. W. WHITLOCK, *J. amer. chem. Soc.*, 84, p. 3412 (1962)

##### Quatrième partie

P. E. EATON et T. W. COLE, *J. amer. chem. Soc.*, 86, p. 962 et 3157 (1964)

P. E. EATON et T. W. COLE, *Chem. Commun.*, 1970, p. 1493.

W. B. CHAPMAN, J. M. KEY et K. J. TOYNE, *J. org. Chem.*, 35, p. 3860 (1970)

Développements récents de la chimie du cubane :

D. S. REDDY, G. P. SOLLOT et P. E. EATON, *J. org. Chem.*, 54, p. 722 (1989)

**Agrégation**  
**(Concours Interne)**  
**OPTION : PHYSIQUE**  
**Épreuve : Commune**

---

I

1.2. Préparation d'une séance de travaux dirigés

1.1. Le principe fondamental de la dynamique en projection sur  $u_\theta$  s'écrit :

$$m l \frac{d^2\theta}{dt^2} = -mg \sin \theta$$

l'équation différentielle s'écrit :

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} + (g/l) \sin \theta = 0$$

1.2.1. La variation d'énergie cinétique d'un point matériel entre deux instants quelconques est égale, dans un référentiel galiléen au travail de la somme des forces appliquées au point matériel pendant l'intervalle de temps considéré.

Les seules forces qui travaillent dans l'exercice sont les forces de pesanteur de résultante  $\mathbf{P} = m\mathbf{g}$  qui dérivent d'une énergie potentielle  $W$ .

L'axe vertical étant orienté vers le bas on écrit :  $W = -mgz + cte$  car  $m\mathbf{g} = -\text{grad } W$ .

1.2.2.  $W = -mgz + cte = -mgl \cos\theta + cte$ . La vitesse  $\mathbf{V}$  du point matériel galiléen s'écrit :

$$\mathbf{V} = l \left( \frac{d\theta}{dt} \right) \mathbf{u}_\theta$$

Le théorème de l'énergie cinétique s'écrit :

$$\left( \frac{m l^2}{2} \right) \left( \frac{d\theta}{dt} \right)^2 - mgl \cos\theta = cte$$

1.3. En dérivant par rapport au temps, on retrouve l'équation :

$$m l (d\theta/dt) (d^2\theta/dt^2 + g/l \sin\theta) = 0$$

Si  $d\theta/dt$  est différent de zéro, on retrouve l'équation de la première question.

Rq. Si  $d\theta/dt$  est identiquement nul, cela implique  $\theta = \text{cte}$  et le système est donc en équilibre. Mais la valeur de  $\theta$  dans cette position ne peut, elle, être donnée par ce théorème. Il y a en fait équivalence entre le principe fondamental de la dynamique d'une part, et le théorème de l'énergie cinétique et la donnée des positions d'équilibre d'autre part.

1.4.1. L'équation différentielle devient :  $d^2\theta/dt^2 + (g/l)\theta = 0$

La solution de cette équation en tenant compte des conditions initiales s'écrit :

$$\theta(t) = \theta_0 \cos \omega_0 t \quad \text{avec } \omega_0 = (g/l)^{1/2}$$

1.4.2. La période  $T_0$  du mouvement est  $T_0 = 2\pi (l/g)^{1/2}$ .

1.5. En  $\theta = 0$ , le module de la vitesse vaut

$$V = l \cdot \theta_0 \cdot \omega_0 = \theta_0 (g \cdot l)^{1/2} = \theta_0 \sqrt{g \cdot l}$$

## II

2.1. La tension du fil est remplacée par la réaction de la sphère, ces 2 forces vérifient les mêmes équations différentielles. La période des petites oscillations s'écrit  $T_0 = 2\pi (R/g)^{1/2}$ .

2.2.1. Le principe fondamental de la dynamique en projection sur l'axe  $u_\theta$  en supposant l'angle  $\theta$  petit s'écrit :

$$m R d^2\theta/dt^2 = -\mu R d\theta/dt - mg \theta$$

2.2.2. On pose  $\omega_0^2 = g/R$  et  $\lambda = \mu/(2m\omega_0)$  :

$$d^2\theta/dt^2 + 2\lambda\omega_0 d\theta/dt + \omega_0^2 \theta = 0$$

$\omega_0$  a la dimension d'une pulsation (rad/s) et  $\lambda$  n'a pas de dimension.

2.2.3. Au régime critique  $\lambda = 1$  donc  $\mu_c = 2m\omega_0$ .

2.2.4. En tenant compte des valeurs initiales et des différentes valeurs de  $\mu$ , on en déduit :

\*  $\mu < \mu_c$ , le régime est sinusoïdal amorti (figure 1) :

$$\theta(t) = \exp(-\lambda\omega_0 t) \theta_0 \left( \cos \omega t + \frac{\lambda}{\sqrt{1-\lambda^2}} \sin \omega t \right) \text{ avec } \omega = \omega_0 (1-\lambda^2)^{1/2}$$

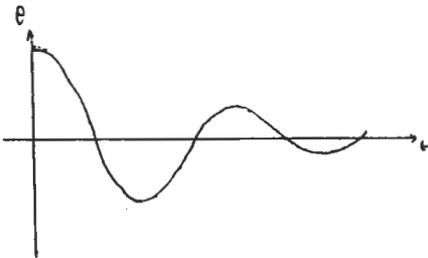


Figure 1

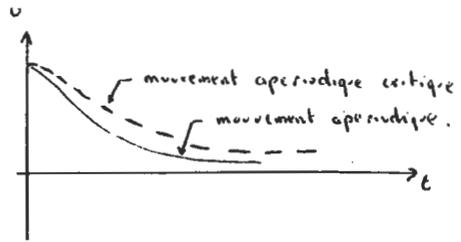


Figure 2

\*  $\mu = \mu_c$ , le régime est aperiudique critique (figure 2) :

$$\theta(t) = \theta_0 (1 + \lambda\omega_0 t) \exp(-\lambda\omega_0 t)$$

\*  $\mu > \mu_c$ , le régime est aperiudique (figure 2) :

$$\theta(t) = \theta_0 / 2 \left( \left( 1 + \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - 1}} \right) \exp\left(\omega_0 t (-2 + \sqrt{\lambda^2 - 1})\right) + \left( 1 - \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - 1}} \right) \exp\left(\omega_0 t (-1 - \sqrt{\lambda^2 - 1})\right) \right)$$

2.3.1. La force  $F$  s'écrit  $F = -\mu R (d\theta/dt - d\Psi/dt) u_\theta$

2.3.2. L'équation différentielle d'écrit :

$$m R d^2\theta/dt^2 = -\mu R (d\theta/dt - d\Psi/dt) - mg \theta$$

2.3.3. En utilisant les notations de l'énoncé on écrit :

$$d^2\theta/dt^2 + 2\lambda\omega_0 d\theta/dt + \omega_0^2 \theta = 2\lambda\omega_0 \Omega \Psi_0 \cos \Omega t = 2\lambda\omega_0 \Omega \Psi_0 \sin(\Omega t + (\pi/2)).$$

2.4.1. Le régime transitoire en exponentielle décroissante s'atténuera, il ne restera plus au bout d'un temps suffisamment long que le régime permanent de la forme :  $\theta(t) = \theta_1 \sin(\Omega t - \varphi)$

2.4.2. La méthode complexe permet de résoudre ce type d'équation :

$$\theta_1 = \frac{\Psi_0}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega_0^2 - \Omega^2}{2\lambda\omega_0\Omega}\right)^2}} \quad \text{tg}\varphi = \frac{\Omega^2 - \omega_0^2}{2\lambda\omega_0\Omega}$$

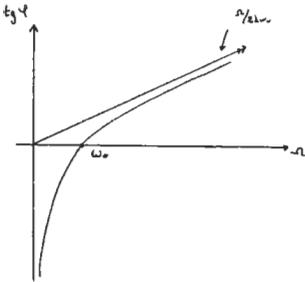


Figure 3

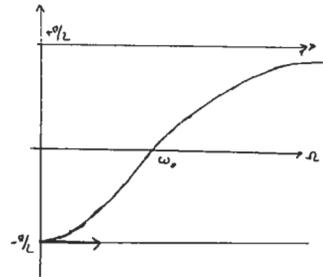


Figure 4

2.4.3. Voir figure 3 et figure 4.

Lorsque  $\Omega$  tend vers zéro,  $\text{tg}\varphi$  tend vers moins l'infini donc  $\varphi$  tend vers  $-\pi/2$ .

Lorsque  $\Omega = \omega_0$ ,  $\text{tg}\varphi = 0$  donc  $\varphi = 0$  ou  $\pi$ .

Lorsque  $\Omega$  tend vers l'infini  $\text{tg}\varphi$  tend vers l'infini donc  $\varphi$  tend vers  $\pi/2$ .

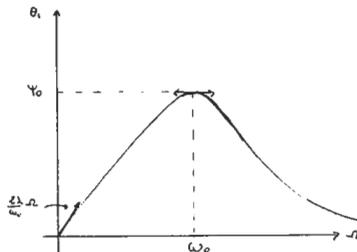


Figure 5

2.4.4. Voir figure 5.

Lorsque  $\Omega$  vaut zéro,  $\theta_1$  est nul.

Lorsque  $\Omega = \omega_0$ ,  $\theta_1 = \Psi_0$ .

Lorsque  $\Omega$  tend vers l'infini,  $\theta_0$  tend vers zéro.

#### Questions de travaux dirigés

1.2.2.1. A poser à la suite de la question 1.4.2.

La période  $T_0$  du mouvement est indépendante de l'amplitude lorsque celle-ci est faible, on dit que les oscillations sont isochrones.

1.2.2.2. A poser à la suite de la question 1.2.2. et 2.2.4.

Quand le point matériel n'est soumis qu'à son poids, qui dérive d'une énergie potentielle, et la tension du fil qui ne travaille pas, l'énergie mécanique  $E_m$  de ce point reste constante : elle est en ce sens conservative.

Quand le point matériel est de plus soumis à une force de frottement de puissance négative  $-\mu v^2$ , on aura :

$$dE_m / dt = -\mu v^2$$

L'énergie mécanique du point matériel diminuera et sera dissipée en chaleur par frottements : elle est alors non conservative. Mais on pourra toujours affirmer que l'énergie initiale aura été entièrement dissipée en chaleur, autre forme d'énergie. Il n'y aura pas eu, au total, création d'énergie dans l'univers.

1.2.2.3. A poser à la fin de la partie I.

L'énergie potentielle  $W$  de pesanteur du point matériel est en prenant  $W(1) = 0$  :

$$W = mgl(1 - \cos\theta) \approx (mgl \theta_0^2 \cos^2 \omega_0 t)/2.$$

Sa valeur moyenne au cours du temps est  $\langle w \rangle = mgl \theta_0^2/4$ .

L'énergie cinétique du point matériel est

$$E_c = (ml^2 \omega_0^2 \theta_0^2 \sin^2 \omega_0 t)/2 = (mgl \theta_0^2 \sin^2 \omega_0 t)/2.$$

Sa valeur moyenne au cours du temps est  $\langle E_c \rangle = mgl \theta_0^2/4$ .

On vérifie  $E_m = E_c + W = mgl \theta_0^2/2 = \text{cte}$ .

Il y a moyenne équipartition entre les deux formes d'énergie potentielle et cinétique :

$$\langle E_c \rangle = \langle W \rangle = E_m/2.$$

1.2.2.4. A poser à la suite de la question 1.4.1. en comparant les 2 équations différentielles.

L'équation différentielle en  $\sin\theta$  laisse apparaître que le mouvement sera périodique c'est-à-dire que  $\forall t, \theta(t + T) = \theta(t)$ . Si de plus on assimile  $\sin\theta$  à  $\theta$ , la résolution conduit à une solution sinusoïdale, c'est-à-dire  $\theta$  de la forme  $A \sin(\omega t + \varphi)$ , le mouvement sera dit oscillatoire harmonique.

1.2.2.5. A poser à la suite de la question 1.2.2.

Variation d'énergie potentielle du ressort :  $W_{\text{ressort}} = K(1 - l_0)^2/2$ .  
(avec  $W = 0$  quand  $l = l_0$ )

Travail du poids :  $\tau_{\text{poids}} = mg(l - l_0) = k(l - l_0)^2$  en tenant compte de l'équation de l'équilibre.

La conservation de l'énergie se justifie en tenant compte du travail des forces dissipatives intérieures au ressort  $\tau_{\text{dissi}}$  car la transformation est irréversible :  $W_{\text{ressort}} = \tau_{\text{poids}} + \tau_{\text{dissi}}$  d'où  $\tau_{\text{dissi}} = -k(l - l_0)^2/2$ .

1.2.2.6. A poser à la suite de la question 2.2.1.

La loi de force  $F = -\mu v$  décrit bien aux faibles vitesses la résistance à l'avancement au sein d'un fluide. Pour des vitesses plus importantes, la loi est différente (loi par exemple en  $v^2$ ).

Les lois du frottement solide sont modélisées par les lois de

Coulomb qui conduisent à une résistance proportionnelle à la réaction normale du support.

L'hypothèse faite dans le problème semble donc très arbitraire.

1.2.2.7. A poser à la suite de la question 2.2.3.

L'oscillateur harmonique est caractérisé par sa pulsation propre  $\omega_0$  et le paramètre  $\lambda$ .

On définit une grandeur sans dimension Q appelée facteur de qualité :

$$Q = \omega_0 / (2\lambda\omega_0) = 1/2\lambda = (km)^{1/2} / \mu \quad (\text{cf. } L\omega_0/R \text{ du circuit RLC}).$$

Un oscillateur de fort facteur de qualité est un oscillateur faiblement amorti.

Pour un oscillateur faiblement amorti on peut définir Q à partir de considérations énergétiques.

Le mouvement apériodique critique est caractérisé par un facteur de qualité  $Q_c = 1/2$ .

1.2.2.8. A poser à la suite de la question 2.2.4.

$$T = 2\pi/\omega \text{ avec } \omega^2 = \omega_0^2 (1 - \lambda^2).$$

La quantité  $\delta$  est appelé décrement logarithmique :

$$\delta = (1/n) \ln (x(t)/x(t + nT)) = \lambda \omega_0 T$$

Cette quantité permet de déterminer Q.

1.2.2.9. A poser avant la question 2.4.1.

L'équation différentielle du mouvement est de la forme :

$$d^2 \theta / dt^2 + 2\lambda\omega_0 d\theta / dt + \omega_0^2 \theta = 2\lambda\omega_0 \Omega \psi_0 \sin (\Omega t + \pi/2)$$

Toute solution d'une équation différentielle de ce type est de la

forme  $e(t) = \theta_0(t) + \theta_1(t)$ .

$\theta_0(t)$  est une solution de l'équation homogène qui correspond au régime libre et tend vers zéro quand  $t$  tend vers l'infini.

$\theta_1(t)$  est une solution particulière de l'équation complète et est imposée par l'excitation.

On appelle régime transitoire la portion de l'évolution de  $\theta(t)$  pour laquelle il faut prendre en compte l'expression complète de  $\theta(t)$ ,  $\theta_0(t)$  n'étant pas encore négligeable.

Après la fin du régime transitoire on peut confondre  $\theta(t)$  avec  $\theta_1(t)$  : le régime est forcé ou permanent.

1.2.2.10 A poser à la suite de la question 2.4.2.

Résonance d'élongation :

Le phénomène de résonance d'élongation n'existe que si  $Q > 2^{-1/2}$ . La pulsation de résonance  $\omega_r$  est toujours inférieure à la pulsation propre  $\omega_0$  et tend vers  $\omega_0$  lorsque  $Q \gg 1$ .

Pour des pulsations très faibles, l'élongation correspond à l'élongation de l'excitateur.

La réponse et l'excitation sont en phase aux basses fréquences, en opposition de phase à fréquences élevées et en quadrature pour la fréquence propre  $\omega_0$ .

Résonance de vitesse :

Le phénomène de résonance de vitesse a toujours lieu pour la fréquence propre  $\omega_0$ .

Pour les pulsations très faibles, la vitesse est nulle.

La réponse en vitesse et l'excitation sont en phase à la résonance.

1.2.2.11. A poser à la suite des questions 2.2.1. et 2.3.3.

A l'instant  $t$  la puissance  $P$  dissipée sous forme de chaleur par la

force de frottement fluide  $-\mu v$  a pour valeur :

$$P = \mu v^2$$

Pour le régime libre de l'oscillateur amorti :

$$-P dt = d(m R^2 (d\theta/dt)^2/2 + mg \theta^2/2) = dE_m$$

Cette relation traduit la conservation de l'énergie. L'énergie de l'oscillateur est une fonction décroissante du temps.

Pour le régime forcé :

$$P = h R^2 \Omega^2 \theta_1^2 \cos^2(\Omega t - \varphi)$$

On en déduit la valeur moyenne temporelle de cette puissance  $\langle P \rangle = \mu R^2 \Omega^2 \theta_1^2/2$ .

On vérifie que cette valeur correspond à la valeur moyenne de la puissance  $f.v$  fournie par la «force» excitatrice de valeur algébrique  $f = \mu R \Omega \psi_0 \cos \Omega t$ .

$$\langle f.v \rangle = (\mu R^2 \Omega^2 \theta_1 \psi_0 \cos \varphi)/2 = \mu R^2 \Omega^2 \theta_1^2/2.$$

### 1.3. Choix d'exercices.

#### 1.3.1.

Exercice I Amortisseur d'une voiture. Amortisseur critique.  
H. LUMBROSO.

Exercice suivant le cours sur les oscillations amorties qui peut être repris à la suite des oscillations forcées en soumettant la roue à différentes inégalités de la route.

Il s'agit d'un exercice provenant d'une situation concrète courante qui ne présente aucune difficulté particulière si l'on applique méthodiquement le cours.

Il peut être utilisé pour permettre de revoir le cours à la maison.

Exercice II Mécanique.

J. BOUTIGNY.

Exercice suivant le cours sur le potentiel harmonique.

Il s'agit d'un exercice de renforcement sur la partie oscillateur spatial.

On insiste sur l'analyse systématique des différentes trajectoires : parabole, ellipse, cercle, hyperbole, droite.

Il peut être utilisé en exercice de travaux dirigés mais aussi (si les étudiants ont du « temps de libre ») en recherche à la maison.

Exercice III Horloge à balancier.

M. BERTIN, J.P. FAROUX, J. RENAULT.

Exercice suivant le cours sur l'oscillateur amorti et en particulier sur le paragraphe énergie dissipée. Il s'agit alors d'un exercice qui permet d'utiliser les formules du cours dans le cas d'un oscillateur faiblement amorti.

On peut également l'utiliser comme exercice de préparation à ce cours car il permet alors de « dégrossir » un type de calcul qui sera systématisé dans le cours.

De toute façon, on insistera sur les notions d'énergie dissipée, de décrement logarithmique, de facteur de qualité et sur les approximations faites.

Exercice IV Modèle de JJ. Thomson. Oscillateur spatial.

H. GIE, J.P. SARMANT.

Exercice de révision qui permet d'aborder l'histoire des sciences (culture générale). Les difficultés et remarques sont données dans le corrigé du manuel : distinction entre mouvement de l'oscillateur spatial et mouvement newtonien.

Cet exercice peut être également utilisé dans le cours pour étudier l'oscillateur spatial.

### Exercice V Modèle de molécule diatomique.

H. GIE, J.P. SARMANT.

Exercice de révision en fin de cours sur les oscillateurs qui permet une liaison entre diverses parties du cours : électricité, optique, mécanique).

On peut insister plus particulièrement sur l'approximation parabolique du puits de potentiel.

Exercice VI Modèle du phénomène de dilatation thermique.

H. GIE J.P. SARMANT.

Exercice de révision et d'approfondissement pour étudiants de bon niveau qui peut être utilisé dès la fin du cours sur les oscillateurs libres.

### 1.3.2.

Il n'y a pas de raison déterminante de rejeter tel ou tel exercice dans une progression (sauf s'il comporte des erreurs dans le contenu). Il est utile de placer les étudiants dans des situations diverses.

### 1.3.3.

De nombreux autres exercices doivent être proposés aux étudiants.

Exercices préparatoires simples :

- \* Masse accrochée à un ressort, sans frottement et avec frottement, avec des conditions initiales ne comportant pas de zéro.
- \* Pendule de torsion (vu dans le secondaire).
- \* Composition de vibrations simples.

Exercices mettant en situation l'analogie électromécanique :

- \* Circuits (L, C) et (R, L, C) alimentés par des générateurs de tension mais aussi par des générateurs de courants.
- \* Masse accrochée à 2 ressorts de plusieurs manières différentes : comparaison avec les groupements de condensateurs.

Exercices situant l'oscillateur dans un référentiel non galiléen :

- \* Pendule élastique dans un ascenseur.
- \* Pendule simple dans un train.
- \* Sismographe.

Exercices faisant intervenir les frottements solides (préparation au cours de Maths Spé) :

- \* Comparaison des oscillations amorties par frottement solide et par frottement visqueux.

Exercices étudiant les équilibres et leur stabilité.

Exercices précisant la distinction entre résonance d'élongation et la résonance de vitesse.

Exercices sur l'énergie de l'oscillateur.

#### 1.3.4. Modèle de molécule diatomique.

Voir corrigé du manuel.

## 2. CONCEPTION D'EXERCICES DESTINÉS AUX INTERROGATIONS («COLLES»)

### 2.1. Première situation

Étude de l'exercice

On se limitera à 3 types d'étude avec des conditions initiales suffisamment simples pour pouvoir terminer les calculs :

- 1/ Conditions de contact du point matériel avec la sphère.
- 2/ Conditions d'obtention d'un mouvement plan.
- 3/ Quelques mouvements particuliers.

Le point matériel de masse  $m$  est soumis à son poids  $\mathbf{P} = -mg \mathbf{u}_z$  et lorsqu'il est en contact avec la sphère à la réaction du support  $\mathbf{F} = N \mathbf{u}_r$ .

Soit  $V$  le vecteur vitesse du point en contact avec la sphère par rapport au référentiel galiléen. Dans la base  $(\mathbf{u}_r, \mathbf{u}_\theta, \mathbf{u}_\varphi)$ , ce vecteur s'écrit :

$$V = R \, d\theta/dt \, \mathbf{u}_\theta + R \sin \theta \, d\varphi/dt \, \mathbf{u}_\varphi.$$

Dans cette même base le principe fondamental s'écrit :

$$-mR (d\theta/dt)^2 - mR \sin^2 \theta (d\varphi/dt)^2 = N - mg \cos \theta \quad (\text{sur } \mathbf{u}_r)$$

$$R (d^2\theta/dt^2) - R \sin \theta \cos \theta (d\varphi/dt)^2 = g \sin \theta \quad (\text{sur } \mathbf{u}_\theta)$$

$$2 \cos \theta (d\varphi/dt) (d\theta/dt) + \sin \theta (d^2\varphi/dt^2) = 0 \quad (\text{sur } \mathbf{u}_\varphi)$$

La dernière équation peut s'écrire :  $(d\varphi/dt) \sin^2 \theta = \text{cte}$  en supposant  $\theta$  différent de 0 ou de  $\pi$ .

On note d'un indice 0 les conditions initiales :  $\theta_0, \varphi_0, (d\theta/dt)_0, (d\varphi/dt)_0$ .

Le théorème de l'énergie s'écrit en prenant l'origine de l'énergie potentielle au point le plus bas de la sphère ( $z = -R$ ) :

$$(m/2) (R^2 \cdot (d\theta/dt)^2 + R^2 \cdot \sin^2 \theta \cdot (d\varphi/dt)^2) + mgR (1 + \cos \theta) =$$

$$(m/2) (R^2 \cdot (d\theta/dt)_0^2 + R^2 \cdot \sin^2 \theta_0 \cdot (d\varphi/dt)_0^2) + mgR (1 + \cos \theta_0)$$

#### Conditions de contact.

1/ Lorsque le point matériel est à l'extérieur de la sphère la condition de contact avec cette sphère s'écrit :

$$N > 0$$

Le décollement aura lieu pour  $N = 0$  et sera suivi d'une chute libre. (Voir plus loin \*\*)

Pendant le contact, le principe fondamental de la dynamique en projection sur  $\mathbf{u}_r$  et le théorème de l'énergie permettent de déterminer  $N$ .

Lorsque  $N = 0$ , on obtient la condition de décollement.

En supposant que la bille reste dans un plan  $\varphi = \text{cte}$ , l'écriture de ces équations se simplifie :

Principe fondamental en projection sur  $\mathbf{u}_r$  :

$$-mR (d\theta/dt)^2 = N - mg \cos\theta$$

Théorème de l'énergie :

$$R (d\theta/dt)^2/2 + g \cos\theta = R (d\theta/dt)_0^2/2 + g \cos\theta_0$$

On en déduit la valeur de  $N$  :

$$N = mg (3 \cos\theta - 2 \cos\theta_0) - mR (d\theta/dt)_0^2$$

et l'angle limite  $\theta_{\text{lim}}$  :

$$\cos\theta_{\text{lim}} = ((R(d\theta/dt)_0^2/g) + 2 \cos\theta_0)/3$$

Supposons de plus que  $\theta_0 = 0$  et que  $(d\theta/dt)_0$  est suffisamment petit pour que  $R(d\theta/dt)_0^2$  soit négligeable devant  $2g$  alors :

$$\cos\theta_{\text{lim}} = 2/3 \quad \theta_{\text{lim}} \approx 48^\circ$$

\*\* Lorsque la bille décolle dans les conditions précédentes, elle possède une vitesse angulaire de norme  $\omega_{\text{lim}}$  telle que :

$$\omega_{\text{lim}}^2 = g \cos\theta_{\text{lim}}/R = 2g/3R$$

Elle tombera dans le plan  $xOz$  (plan  $\varphi = \text{cte}$ ) :  $O$  étant le centre de la sphère,  $Oz$  l'axe vertical ascendant et  $Ox$  l'axe horizontal.

Les conditions initiales sont :

$$x_0 = R \sin\theta_{\text{lim}} = 5^{1/2} R/3 \quad z_0 = R \cos\theta_{\text{lim}} = 2R/3$$

$$(dx/dt)_0 = +R\omega_{\text{lim}} \cos\theta_{\text{lim}} = (2/3) (2gR/3)^{1/2}$$

$$(dz/dt)_0 = -R \omega_{\text{lim}} \sin\theta_{\text{lim}} = -(1/3) (10gR/3)^{1/2}$$

On en déduit les équations horaires :

$$x = (dx/dt)_0 t + x_0 \quad z = -g t^2/2 + (dz/dt)_0 t + z_0$$

et la trajectoire :

$$z = -(27/16R) (x - 5^{1/2}R/3)^2 - (5^{1/2}/2)(x - 5^{1/2}R/3) + 2R/3$$

2/ Lorsque le point matériel à l'intérieur de la sphère la condition de contact s'écrit :

$$N < 0$$

Reprenons l'expression de N lorsque le point se déplace dans un plan  $\varphi = \text{cte}$  :

$$N = mg (3 \cos\theta - 2 \cos\theta_0) - mR (d\theta/dt)_0^2$$

Premier exemple

Le point tournera à l'intérieur de la sphère dans un plan  $\varphi = \text{cte}$  si :

$$R (d\theta/dt)_0^2 + 2g \cos\theta_0 > 3g$$

Il faut donc par exemple lancer le point matériel à partir du point le plus élevé de la sphère avec une vitesse angulaire :

$$(d\theta/dt)_0 > (g/R)^{1/2}.$$

Deuxième exemple

Le point oscillera à l'intérieur de la sphère dans un plan  $\varphi = \text{cte}$  si  $\frac{d\theta}{dt}$  peut s'annuler, avec  $N < 0$ . Le principe fondamental permet de conclure alors à  $\cos\theta \leq 0$ .

Le théorème de l'énergie donne l'expression que doivent vérifier les conditions initiales :

$$\cos\theta_0 + R(d\theta/dt)_0^2/2g \leq 0$$

### Conditions d'obtention d'un mouvement plan

Les calculs précédents sont simples car le mouvement considéré est plan.

On étudie maintenant les conditions nécessaires pour obtenir de tels mouvements dans un plan  $\varphi = \text{cte}$  ou dans un plan  $\theta = \text{cte}$ .

Le principe fondamental en projection sur  $\mathbf{u}_\varphi$  s'écrit :

$$(d\varphi/dt) \sin^2\theta = (d\varphi/dt)_0 \sin^2\theta_0$$

On ignore les cas particuliers  $\theta = \pi$  (immobilité) et  $\theta = 0$  (chute libre selon la verticale descendante).

Plans  $\varphi = \text{cte}$ .

On constate que si  $(d\varphi/dt)_0 = 0$  alors  $(d\varphi/dt) = 0$

Le mouvement dans un plan  $\varphi = \text{cte}$  est obtenu si  $(d\varphi/dt)_0 = 0$ .

Plans  $\theta = \text{cte}$ .

Lorsque le mouvement est dans le plan  $\theta = \theta_0 = \text{cte}$  on en déduit que la dérivée  $(d\varphi/dt)$  est constante :

$$\varphi = \omega_0 t + \varphi_0 \text{ en notant que } \omega_0 = (d\varphi/dt)_0$$

Dans ces conditions le principe fondamental de la dynamique en projection sur  $\mathbf{u}_r$  s'écrit :

$$R \cos\theta_0 (d\varphi/dt)^2 = -g$$

On en déduit la condition pour que le mouvement soit dans un plan  $\theta = \theta_0$  :

$$(d\varphi/dt)_0 = \omega_0 = (-g/(R \cos\theta_0))^{1/2}$$

La condition de contact  $N < 0$  se traduit dans ce cas par  $\pi/2 < \theta_0 < \pi$ .

### Quelques mouvements particuliers

Premier exemple : mouvement oscillatoire dans un plan  $\varphi = \text{cte}$ .

Les conditions initiales permettant un tel mouvement sont données par les équations :

$$(d\varphi/dt)_0 = 0 \quad \text{et} \quad \cos\theta_0 + R (d\theta/dt)_0^2 / 2g < 0$$

L'équation du mouvement est :  $R (d^2 \theta / dt^2) = g \sin\theta$

Lorsque  $\theta$  reste voisin de  $\pi$ , on écrit  $\theta = \pi - \alpha$  ce qui permet de trouver l'équation d'un mouvement oscillatoire de pulsation propre  $(g/R)^{1/2}$  :

$$d^2\alpha/dt^2 + (g/R) \alpha = 0$$

Deuxième exemple : mouvement oscillant au voisinage d'un plan  $\theta = \theta_0 = \text{cte}$ .

On rappelle que  $\theta_0$  est compris entre  $\pi/2$  et  $\pi$ .

Choisissons les conditions initiales suivantes :  $\theta_0$ ,  $(d\theta/dt)_0 = 0$ ,  $\varphi_0$  et  $(d\varphi/dt)_0 = (-g/(R \cos \theta_0))^{1/2}$ .

Le point ainsi lancé décrit un cercle de rayon  $R \sin\theta_0$  à la vitesse angulaire  $\omega_0 = (d\varphi/dt)_0$ .

Supposons maintenant que le point soit lancé avec les conditions initiales suivantes repérées par la notation  $_{00}$  :

$$\theta_{00} = \theta_0 + \alpha_0 \quad \text{avec} \quad \alpha_0 \ll \theta_0$$

$$(d\theta/dt)_{00} = 0$$

$$\varphi_{00} = \varphi_0$$

$$(d\varphi/dt)_{00} = (d\varphi/dt)_0 = \omega_0$$

Posons  $\theta = \theta_0 + \alpha$  avec  $\alpha \ll \theta_0$  et  $d\varphi/dt = \omega_0 + d\beta/dt$  avec  $d\beta/dt \ll \omega_0$ .

En développant au premier ordre les équations de la dynamique en projection sur  $\mathbf{u}_\theta$  et sur  $\mathbf{u}_\varphi$ , on trouve :

$$d^2\alpha/dt^2 + \alpha \omega_0^2 \sin^2\theta_0 - 2 (d\beta/dt)\omega_0 \sin\theta_0 \cos\theta_0 = 0$$

$d\beta/dt = 2 \omega_0 \cotg\theta_0 (\alpha_0 - \alpha)$  après intégration.

On en déduit l'équation différentielle :

$$d^2\alpha/dt^2 + \omega_0^2 \alpha (1 + 3 \cos^2\theta_0) = 4 \omega_0^2 \alpha_0 \cos^2\theta_0$$

La solution de cette équation compte tenu des conditions initiales et en posant  $\Omega = \omega_0 (1 + 3 \cos^2\theta_0)^{1/2}$  s'écrit :

$$\alpha = \frac{4 \alpha_0 \cos^2\theta_0}{1 + 3 \cos^2\theta_0} + \frac{\alpha_0 \sin^2\theta_0}{1 + 3 \cos^2\theta_0} \cos \Omega t$$

### ÉNONCÉ PROPOSÉ

Un point matériel de masse  $m$  soumis au champ de pesanteur d'intensité  $g$  se déplace sans frottement dans une sphère creuse fixe de rayon  $R$ .

Pour les applications numériques on prendra :  $m = 10g$ ,  $R = 1m$ ,  $g = 10m/s^2$ .

1/ Lorsqu'il y a contact entre le point et la sphère, écrire dans la base  $\mathbf{u}_r, \mathbf{u}_\theta, \mathbf{u}_\varphi$  :

a/ les équations de la dynamique

b/ la théorème de l'énergie.

2/ Le point est lancé avec les conditions initiales suivantes :

$$\varphi_0 = \pi/2, (d\varphi/dt)_0 = 0, \theta_0 = 3\pi/4, (d\theta/dt)_0 = 2 \text{ rad/s}$$

Écrire l'équation différentielle du mouvement en  $\theta$  et décrire le mouvement.

3/ Le point est lancé  $\theta_0 = 3\pi/4$  avec une vitesse angulaire  $(d\varphi/dt)_0 = \omega_0$  telle que le point reste dans le plan  $\theta_0$ .

a/ Déterminer  $\omega_0$ .

b/ En réalité le lancement a lieu avec cette vitesse angulaire  $\omega_0$

mais sous un angle :

$$\theta_0 + \alpha_0 = 3\pi/4 + 3/100 \text{ rad}$$

En posant  $\theta = \theta_0 + \alpha$  et  $(d\phi/dt) = \omega_0 + (d\beta/dt)$  et en supposant que le point reste au voisinage du plan  $\theta_0$  écrire l'équation différentielle en  $\alpha$  et décrire le mouvement.

### SOLUTION

1/ Voir l'étude générale.

$$2/ \cos\theta_0 + R (d\theta/dt)_0^2/2g = -0,5.$$

Le point m oscille dans le plan  $\phi = \text{cte}$  avec de grandes amplitudes..

$$3/ \text{ a. } \omega_0 = 3,76 \text{ rad/s.}$$

$$\text{ b. } \Omega = 5,95 \text{ rad/s ; } \alpha = 0,6 \cdot 10^{-2} (4 + \cos \Omega t).$$

### 2.2. Deuxième situation

#### Etude de l'exercice

Notons  $h$  la distance entre les 2 supports,  $l_0$  la longueur à vide du ressort,  $l_e$  la longueur du ressort à l'équilibre,  $l(t)$  la longueur du ressort à chaque instant.

Appelons  $\mathbf{u}_z$  le vecteur unitaire porté par la verticale descendante, les forces agissant sur la masse  $m$  sont :

- \* le poids  $mg \mathbf{u}_z$  ;
- \* la force de rappel du ressort  $-k \cdot (l(t) - l_0) \mathbf{u}_z$
- \* la force électrostatique  $(-q \cdot q') / (4\pi\epsilon_0 (h - l(t))^2) \mathbf{u}_z$

A l'équilibre la résultante des forces est nulle et  $l(t) = l_e$ .

$$-kl_e + kl_0 + mg = qq' / 4\pi\epsilon_0 (h - l_e^2) \quad \text{équation (1)}$$

Étudions graphiquement cette équation en représentant  $y_1(l) = -kl + kl_0 + mg$  et  $y_2(l) = qq'/4\pi\epsilon(h-l)^2$

Premier cas :  $qq' > 0$ .

a/ Le ressort est à spires jointives :  $h \geq l_e \geq l_0$ .

Il existe une position d'équilibre donnée par l'équation (1) si :

$$mg > qq'/4\pi\epsilon_0(h-l_0)^2.$$

Dans le cas contraire, le ressort garde sa longueur à vide  $l_0$ .

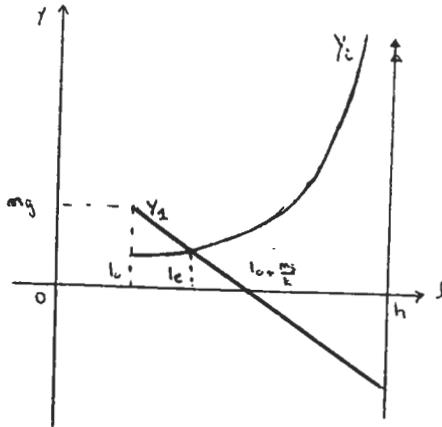


Figure 1

Cette position d'équilibre correspond à une longueur  $l_e$  telle que :  $l_0 < l_e < l_0 + mg/k$ . (figure 1).

Cette position d'équilibre est stable car on constate que :

\* lors d'une augmentation de longueur du ressort, la force répulsive électrostatique est supérieure à la force de rappel qui ramène donc la masse  $m$  à sa position d'équilibre.

\* Lors d'une diminution de longueur du ressort, la force répulsive électrostatique est cette fois-ci inférieure à la force de rappel qui ramène la masse  $m$  à sa position d'équilibre.

b/ Le ressort est à spires non jointives.

On se donne la longueur  $l_{\text{mini}}$  du ressort :  $l_{\text{mini}} \leq l_0$  et  $h \geq l_e \geq l_{\text{mini}}$

Il existe une position d'équilibre donnée par l'équation (1) si :

$$-kl_{\text{mini}} + kl_0 + mg > qq' / 4\pi\epsilon_0(h - l_{\text{mini}})^2$$

Dans le cas contraire, le ressort garde sa longueur minimale  $l_{\text{mini}}$

Cette position d'équilibre correspond à une longueur  $l_e$  telle que  $l_{\text{mini}} < l_e < l_0 + mg/k$ . (figure 2).

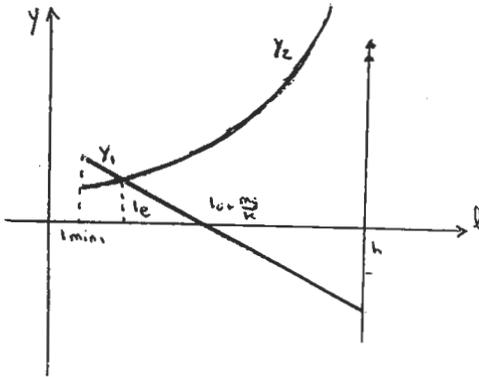


Figure 2

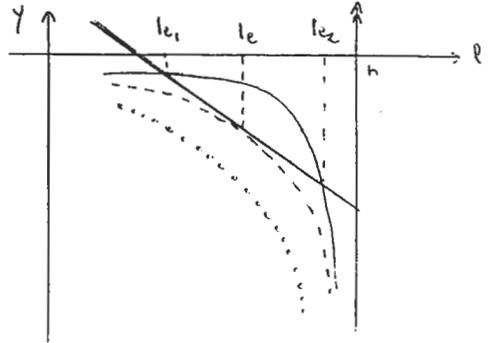


Figure 3

Comme précédemment cette position d'équilibre est stable.

Deuxième cas :  $qq' < 0$ .

On recherche la position limite correspondant à une seule position d'équilibre en écrivant l'égalité des pentes des tangentes (figure 3) :

$$k = -qq' / 2\pi\epsilon_0(h - l_e)^3$$

$$l_e = h - (-qq' / 2\pi\epsilon_0 k)^{1/3}$$

Cette équation associée à celle de l'équilibre permet de calculer par exemple la valeur du produit  $qq'$  pour cette position d'équilibre :

$$(qq')_e = -(16\pi\epsilon_0/27k^2)(kh - kl_0 - mg)^3$$

Si  $qq' < (qq')_e$ , il n'existe aucune position d'équilibre provenant de l'équation (1). La charge  $q$  vient au contact de  $q'$  et  $l_e = h$ .

Si  $qq' > (qq')_e$ , il existe 2 positions d'équilibre correspondant aux longueurs  $l_{e1} < l_e$  et  $l_{e2} < l_e$ .

Un raisonnement analogue à celui décrit dans le premier cas permet d'énoncer que la position correspondant à  $l_{e1}$  est une position d'équilibre stable et que celle correspondant à  $l_{e2}$  est instable.

On peut étudier maintenant les petites oscillations autour de l'une des positions d'équilibre stable repérée par  $l_{e1}$ . On appelle  $z$  l'élongation supplémentaire du ressort repérée par rapport à la position d'équilibre. L'équation de la dynamique s'écrit en projection sur  $\mathbf{u}_z$  :

$$m d^2z/dt^2 = mg - k(l_{e1} + z - l_e) - qq'/4\pi\epsilon_0(h - l_{e1} - z)^2$$

En supposant  $z \ll l_{e1}$  et en utilisant l'équation (1) décrivant l'équilibre on obtient :

$$m d^2z/dt^2 = -z (k + (qq'/2\pi\epsilon_0(h - l_{e1})^3))$$

On définit la pulsation propre  $\omega$  des oscillations :

$$\omega = (k/m + qq'/2\pi\epsilon_0(h - l_{e1})^3)^{1/2}.$$

### ÉNONCÉ PROPOSÉ

On considère un point matériel de masse  $m$  et de charge  $q$  accroché à l'extrémité inférieure d'un ressort à spires jointives, sans masse, de longueur à vide  $l_0$ , de raideur  $k$ , suspendu à un support fixe placé à une distance  $h$  d'un plan horizontal. Sur la même verticale que l'axe du ressort dans le plan horizontal, on place une charge ponctuelle  $q'$  fixe.

1/ Déterminer par une étude graphique suivant le signe des charges

le nombre de positions d'équilibre de la masse  $m$ .

2/ Étudier la stabilité de ces différentes positions.

3/ Déterminer la pulsation  $\omega$  des petites oscillations autour d'une position d'équilibre stable.

4/ En utilisant les valeurs numériques suivantes, étudier les différentes possibilités d'équilibre :

$$a/ q = q' = 1 \mu\text{C}.$$

$$b/ q = -q' = 1 \mu\text{C}.$$

Valeurs communes aux 2 applications numériques :

$$m = 0,1 \text{ kg} ; k = 50 \text{ N/m} ; h = 0,3 \text{ m} ; l_0 = 0,1 \text{ m} ;$$

$$g = 10 \text{ m/s}^2 ; \epsilon_0 = (36 \pi \cdot 10^9)^{-1}.$$

## SOLUTION

Premier cas :

$$q = q' = 1 \mu\text{C}.$$

On calcule  $mg = 1 \text{ N}$  que l'on compare à :

$$qq'/4\pi\epsilon_0(h - l_0)^2 = 0,225 \text{ N}.$$

La condition permettant de réaliser l'équilibre est vérifiée : il existe donc une position d'équilibre stable :  $l_e = 0,115 \text{ m}$  ;

$$\omega = 23 \text{ rad/s} ; T = 0,27 \text{ s}.$$

Deuxième cas :

$$q = -q' = 1 \mu\text{C}.$$

On calcul  $(qq')_e : (qq')_e = -4,8 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2$  que l'on compare à

$qq' = -10^{-12} \text{ C}^2$ . Il existe donc une position d'équilibre stable et une position d'équilibre instable :

$$l_1 = 0,126 \text{ m} ; \omega = 21,6 \text{ rad/s} ; T = 0,29 \text{ s.}$$

$$l_2 = 0,265 \text{ m.}$$

### 3. UTILISATION DE L'INFORMATIQUE

#### 3.1. Calcul de la période d'un pendule simple

3.1.1. En l'absence de frottements, on écrit la conservation de l'énergie mécanique :

$$(ml^2/2)(d\theta/dt)^2 - mgl \cos\theta = -mgl \cos\alpha$$

$$\text{Posons } \omega_0^2 = g/l: (d\theta/dt)^2 = 2\omega_0^2 (\cos\theta - \cos\alpha).$$

$$\text{Posons } \sin(\theta/2) = \sin\varphi \sin(\alpha/2) : 2\omega_0 dt = d\theta/\sin(\alpha/2) \cos\varphi$$

La durée de la phase du mouvement définie par  $0 \leq \theta \leq \alpha$  avec  $(d\theta/dt) = 0$  est  $T/4$  :

$$\int_0^\alpha d\theta / (\sin^2(\alpha/2) - \sin^2(\theta/2))^{1/2} = T \cdot \omega_0 / 2$$

Or  $\cos(\theta/2) d\theta = 2 \sin(\alpha/2) \cos\varphi d\varphi$  et  $T_0 = 2\pi/\omega_0$  :

$$\frac{T}{T_0} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\cos^2 \frac{\theta}{2}} \quad \frac{T}{T_0} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \sin^2 \frac{\alpha}{2} \sin^2 \varphi}}$$

3.2.1. Le programme des classes préparatoires exclut que l'on demande aux candidats l'algorithme de calcul permettant d'évaluer l'intégrale. Seuls les résultats sont attendus des candidats.

$\alpha$ (radians)	$T/T_0$	$1+(\alpha^2/16)$	écart relatif
0,2	1,00251	1,0025	$1.10^{-5}$
1	1,06633	1,0625	$4.10^{-3}$
1,3	1,11715	1,1056	$1.10^{-2}$
1,5	1,16197	1,1406	$2.10^{-2}$

Dans les conditions imposées, l'approximation est valable à 2% près.

### 3.2. Réflexion pédagogique : étude expérimentale d'un pendule pesant.

Cette question constitue la base d'une réflexion pédagogique sur l'utilisation de l'ordinateur comme outil de laboratoire en Sciences Physiques. On utilise ici une manipulation largement décrite dans les documents à destination des enseignants (cf. en particulier documents CNAM et fascicules édités par l'Union des Physiciens dans le cadre des journées IG-INRP-UDP).

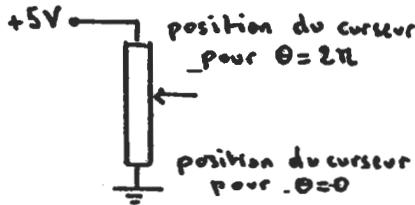


Figure 1

3.2.1 On utilise par exemple un potentiomètre linéaire dont l'axe est solidaire avec l'axe de rotation du pendule pesant. La question se limite au principe du capteur. Il n'est pas demandé d'étude détaillée sur la réalisation concrète du montage (Type de matériel, réalisation des conditions imposées).

3.2.2.  $\theta$  varie de façon continue de 0 à  $2\pi$ . Le nombre  $n(t)$  délivré par l'interface étant codé sur 8 bits en système binaire peut prendre au maximum  $2^8 = 256$  valeurs différentes discrètes : il ne peut y avoir proportionnalité.

L'énoncé indique que l'on recherche une courbe «idéale» indépendamment du matériel utilisé : il n'est donc pas attendu des candidats de connaissances sur les convertisseurs analogique-numérique mais une réflexion générale sur la façon d'obtenir, avec un codage sur huit bits, le pouvoir de résolution le meilleur. Compte tenu du libellé de la question, plusieurs réponses peuvent être acceptées, dont la suivante :

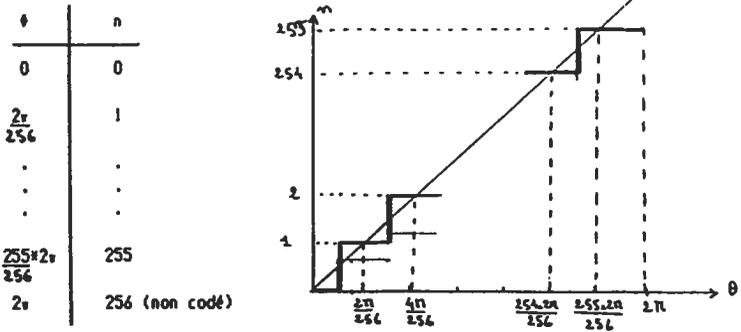


Figure 2

$$n = E(256\theta/2\pi + 0,5) \text{ pour } 0 \leq \theta \leq 255,5 \cdot 2\pi/256$$

$$n = 255 \text{ pour } 255,5 \cdot 2\pi/256 \leq \theta \leq 2\pi$$

Avec une telle caractéristique lorsque le nombre délivré par l'interface vaut, on a :

$$2\pi \cdot (n - 0,5)/256 \leq \theta \leq 2\pi \cdot (n + 0,5)/256$$

L'erreur maximale commise pour déterminer  $\theta$  est de  $\pi/256 = 42'$ . Dans le pire des cas,  $\theta$  doit varier de  $2\pi/256$  soit environ  $1^{\circ}24'$  pour que  $n$  varie d'une unité.

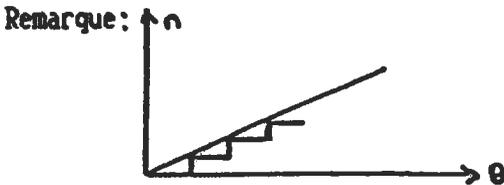


Figure 3

Une loi du type ci-dessus double l'erreur maximale commise pour déterminer  $\theta$ .

Le fait que  $n$  reste constant alors que  $\theta$  peut varier de  $1^{\circ}24'$  fait que, si l'on calcule la dérivée  $d\theta/dt$  numériquement par des calculs du type  $(\theta(t_2) - \theta(t_1))/(t_2 - t_1)$ , on peut trouver des valeurs nulles ou très grandes, selon l'intervalle de temps choisi et les mesures saisies, les résultats des calculs pouvant être fort éloignés des valeurs réelles de la dérivée.

Divers auteurs (en particulier, dans les documents pédagogiques IG-UdP-INRP : TRIGEASSOU, DUBOUIX, BIROT, BOUYSSSET,...) proposent des méthodes de calcul numérique pour faire face à cette situation ; ces méthodes ne sont pas exigibles des candidats.

De façon générale, il faut rechercher une valeur numérique approchée de la dérivée  $f'(a)$  pour une fonction  $y = f(x)$  dont on connaît le relevé expérimental :

$$x_i : (x_0, x_1, x_2, \dots, x_n) \text{ et } y_i : (y_0, y_1, y_2, \dots, y_n),$$

$a$  appartient à l'ensemble des  $x_i$ .

On peut, par exemple, rechercher une approximation polynomiale de  $f(x)$  par la méthode des polynômes de LAGRANGE ou une méthode analogue et calculer analytiquement la dérivée du polynôme ainsi défini. L'approximation est opérée sur un intervalle de temps que l'on fait «glisser» le long de la courbe pour calculer les valeurs successives de la dérivée.

Les observations faites dans des expériences du type de celle décrite ici montrent une bonne précision du calcul de la dérivée avec une interpolation sur cinq points : deux de part et d'autre du point pour lequel on veut calculer la dérivée.

3.2.3. L'intervalle de temps minimum entre deux saisies est 3 ms. Pour effectuer 100 mesures, il faut au minimum 0,3s : la pseudo-période du pendule pesant doit être supérieure à 0,3s, ce qui est compatible avec l'ordre de grandeur de la pseudo-période pour un appareil de ce type. On rappelle que la période d'un pendule simple de un mètre de longueur est 2s.

3.2.4. On se limite au cas où le mouvement est oscillatoire.

Si l'on augmente le coefficient de frottement visqueux, le pendule regagne plus rapidement sa position d'équilibre.

La pseudo-période diminue quand l'amplitude des oscillations diminue (cf. question 3.1.2.).

La pseudo-période augmente quand le coefficient de frottement augmente.

Il n'est pas demandé dans cette question de justifier ces résultats.

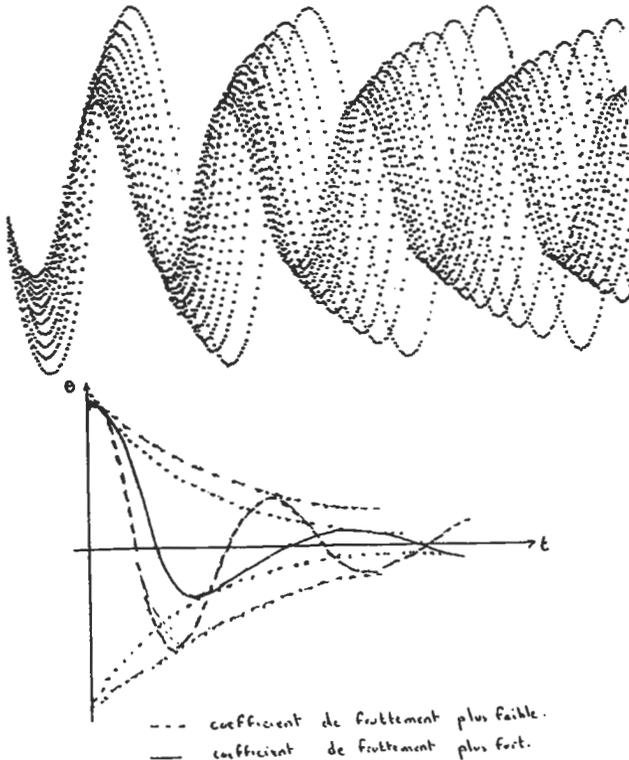


Figure 4 : observation des variations de la pseudo-période du pendule en fonction de l'amplitude.

3.2.5. Dans le cas général (amplitude quelconque, coefficient de frottement quelconque) on ne sait pas résoudre analytiquement l'équation différentielle du mouvement du pendule pesant.

L'ordinateur permet une résolution numérique de cette équation. On peut ainsi superposer à l'écran les courbes théoriques.

En faisant varier dans les calculs réalisés par la machine les valeurs des paramètres (coefficient de frottement,...) on peut, d'une part observer s'il y a concordance entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique, d'autre part déterminer un ordre de grandeur de la valeur du coefficient de frottement qui permet d'observer la meilleure concordance.

3.2.6. Les courbes peuvent être tracées si l'on peut saisir les paramètres nécessaires au calcul ou à la détermination des grandeurs étudiées, et si l'ordinateur peut réaliser ces calculs.

L'énoncé n'impose pas que les calculs soient effectués en temps réel. Nous ne tiendrons donc pas compte des contraintes liées au temps de calcul. On peut supposer par exemple que les données saisies sont stockées dans un fichier pour être traitées ultérieurement.

Énergie potentielle du pendule en fonction du temps :

Les paramètres géométriques du pendule, l'intensité de la pesanteur et la masse sont entrés par l'utilisateur.

Les données saisies par le dispositif sont l'élongation et le temps.

L'ordinateur permet de tracer  $E_p = Mga(1 - \cos\theta)$ .

Énergie cinétique du pendule en fonction du temps :

Le moment d'inertie  $J$  du pendule par rapport à l'axe de rotation est entré par l'utilisateur.

les données saisies par le dispositif sont l'élongation et le temps.

L'ordinateur permet de tracer  $E_c = J(d\theta/dt)^2/2$ .

Le calcul de la dérivée se fait comme indiqué précédemment.

Énergie totale :

$$E = E_c + E_p$$

Vitesse angulaire en fonction de l'élongation  $\theta$  :

$\theta$  et  $t$  sont saisis par le dispositif et  $d\theta/dt$  calculé comme indiqué précédemment.

Cas où l'élongation est petite.

On assimile  $\sin\theta$  à  $\theta$  et l'on est ramené à l'équation utilisée dans l'ensemble du sujet :

$$J d^2\theta/dt^2 + f d\theta/dt + Mga \theta = 0$$

En posant  $\omega_0^2 = Mga/J$  et  $\tau = J/f$  on écrit :

$$d^2\theta/dt^2 + (1/\tau)(d\theta/dt) + \omega_0^2 \theta = 0$$

En notant le facteur de qualité  $Q = \omega_0 \tau$  :

$$d^2\theta/dt^2 + (\omega_0/Q)(d\theta/dt) + \omega_0^2 \theta = 0$$

La pseudo-pulsation  $\Omega$  s'écrit :  $\Omega = \omega_0 (1 - (1/4Q^2))^{1/2}$ . Si  $Q$  est grand  $\Omega \approx \omega_0$  :

$$\theta = A \exp(-t/2\tau) \cos(\Omega t + \varphi) \approx A \exp(-t/2\tau) \cos(\omega_0 t + \varphi)$$

Choisissons comme conditions initiales :

$$\theta(0) = \theta_0 \text{ et } (d\theta/dt)_0 = 0 :$$

$$\theta = \theta_0 \exp(-t/2\tau) \cos \omega_0 t.$$

Si  $\tau$  est grand (amortissement négligeable), la dérivée de l'exponentielle est négligeable :

$$d\theta/dt = -\theta_0 \omega_0 \exp(-t/2\tau) \sin \omega_0 t.$$

On en déduit les courbes dans ces conditions ( $\theta$  petit et amortissement faible) :

Énergie potentielle  $E_p = Mga \theta^2/2 = (Mga \theta_0^2)/2 \exp(-t/\tau) \cos^2 \omega_0 t$ .

Énergie cinétique  $E_c = (J/2) (d\theta/dt)^2 = (J\theta_0^2/2) \omega_0^2 \exp(-t/\tau) \sin^2 \omega_0 t = (Mga/2) \theta_0^2 \exp(-t/\tau) \sin^2 \omega_0 t$ .

Énergie totale  $E = (Mga/2) \theta_0^2 \exp(-t/\tau) = E_0 \exp(-t/\tau)$ .

Vitesse angulaire en fonction de l'élongation :

$$\theta^2 + (d\theta/dt)^2/\omega_0^2 = \theta_0^2 \exp(-t/\tau) \quad (\text{spirale logarithmique}).$$

Si l'amortissement est nul, la courbe est une ellipse.

Dans le cas général (amplitude quelconque, amortissement quelconque) on ne peut pas résoudre analytiquement l'équation différentielle du mouvement.

L'ordinateur permet de tracer les courbes correspondant aux données expérimentales saisies et de les comparer aux courbes calculées obtenues par la résolution numérique des équations différentielles.

On peut signaler qu'avec un codage sur huit bits des valeurs saisies, dans le cas de plusieurs calculs successifs à partir des données saisies la forme des courbes obtenues peut être assez éloignée de la forme théorique. Une réflexion sur les méthodes de lissage peut être abordée ici, mais ces méthodes ne peuvent évidemment compenser le manque de précision sur les grandeurs.

3.2.7. On a indiqué précédemment une première façon de déterminer un ordre de grandeur du coefficient de frottement par une résolution numérique de l'équation différentielle du mouvement suivie d'un ajustement des courbes théoriques aux courbes expérimentales observées en faisant varier la valeur du coefficient de frottement dans les solutions calculées.

Si l'amplitude est petite, la pseudo-période peut être considérée comme indépendante de l'élongation.

On a donc ce cas :

$$\theta = A \exp(-t/2\tau) \cos(\Omega t + \varphi)$$

Les élongations correspondant à 2 intervalles successifs séparés de  $nT$  sont telles que :

$$\theta(t + nT)/\theta(t) = \exp(-nT/2\tau).$$

On déterminera donc :

\* la pseudo-période  $T$  en mesurant la durée  $\Delta t$  qui sépare  $n$  passages consécutifs à  $\theta = 0$ ,  $n$  étant le plus grand possible :  $\Delta t = (n - 1)T/2$ .

\* la quantité  $T/2\tau$  en repérant un point de grande élongation  $\theta_1$  pour une faible valeur de  $t$ , par exemple un maximum, et un point d'élongation  $\theta_n$  à la date  $(t + nT)$  :  $\ln(\theta(t)/\theta(t + nT)) = nT/2\tau$ .

Connaissant  $\tau = J/f$  ainsi que la valeur des paramètres géométriques et de la masse du pendule, on en déduit  $f = J/\tau$ .

Pour le pendule pesant l'application de cette méthode suppose nécessairement que l'approximation des petites oscillations soit respectée.

Remarque : on peut se demander lorsque l'on évalue la quantité  $T/2\tau$  comment choisir  $n$  pour obtenir la meilleure précision sur  $(1/\tau)$  qui intervient dans le calcul du coefficient  $f$ . On pose  $\lambda = 1/2\tau$ .

Soient  $\theta_1$  une élongation maximale pour une faible valeur du temps  $t$  et  $\theta_n$  l'élongation à la date  $(t + nT)$  :

$$\theta_n = \theta_1 \exp(-n\lambda T)$$

$$\lambda = (1/nT) \ln(\theta_1/\theta_n)$$

On admet que  $\theta_1$  et  $\theta_n$  sont des variables aléatoires indépendantes et que les écarts-types  $\sigma_{\theta_1}$  et  $\sigma_{\theta_n}$  ont la même valeur  $\sigma_\theta$ .

On suppose enfin que l'écart-type  $\sigma_\tau$  de la période  $T$  est négligeable devant  $\sigma_\theta$ .

La formule de propagation des erreurs conduit à :

$$\sigma_n^2 \lambda = (\sigma_\theta^2/n^2 T^2) (1/\theta_1^2 + 1/\theta_n^2)$$

Il suffit d'étudier la fonction  $f(n) = (1/n^2) (1 + \exp(2n\lambda T))$  pour rechercher le minimum de  $\sigma_n \lambda$ .

Cette fonction  $f(n)$  admet un minimum et sa dérivée s'annule lorsque  $\exp(-2n\lambda T) = n\lambda T - 1$ .

Cette équation est vérifiée pour  $n \approx 1,10^9/\lambda T$ .

La valeur de  $n$  pour obtenir la meilleure précision sur  $\lambda$  est :

$$n \approx E(1,11/\lambda T).$$

#### 4. RÉDACTION D'UN CORRIGÉ DE PROBLÈME

4.1 Mathématiquement les deux dérivées se correspondent si  $(\partial y/\partial x) (dx/dt) = 0$ .

La grandeur  $y$  définie dans l'énoncé dépend de l'abscisse du point  $M$  ( $x_{\text{ref}} = x$ ), de l'instant choisi comme origine ( $t_{\text{ref}} = 0$ ), de la vitesse du point  $M$  à cet instant choisi comme origine ( $v_{\text{ref}} = 0$ ) et du temps  $t$ .

$$y = f(x_{\text{ref}}, v_{\text{ref}}, t_{\text{ref}}, t) = f(x_{\text{ref}}, t).$$

La formule donnant la vitesse dans l'énoncé doit donc être accompagnée d'une indication précisant les paramètres et les variables :

variable	paramètre
----------	-----------

$u = \partial y(x,t)/\partial t = dy(x_{\text{ref}},y)/dt$  ce qui est la définition d'une dérivée partielle.

4.2 Le principe fondamental de la dynamique appliqué à la tranche de ressort envisagée s'écrit :

$$\mu dx (\partial u/\partial t) = -F_x(x+y,t) + F_x(x+dx+y(x+dx),t)$$

Or, si  $\partial y/\partial x < 1$ ,  $x+dx+y(x+dx) \approx x+dx+y(x)$

$$D'où \mu dx (\partial u/\partial t) = -F_x(x+y,t) + F_x(x+dx+y,t)$$

$$\Rightarrow \mu \partial u/\partial t = \partial F_x/\partial x$$

4.3.1 En utilisant l'expression  $F_x = R(\partial y / \partial x)$ , on écrit  
 $\partial F_x / \partial t = R \partial u / \partial x$ .

$$\partial^2 u / \partial t \partial x = (1/\mu) (\partial^2 F_x / \partial x^2) = (1/R) (\partial^2 F_x / \partial t^2)$$

L'équation aux dérivées partielles s'écrit :

$$\frac{\partial^2 F_x}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 F_x}{\partial x^2}$$

4.3.2. La solution de cette équation sous forme d'ondes planes s'écrit :

$$F_x(x, t) = f(x - vt) + g(x + vt).$$

$v$  est la célérité de l'onde.

4.3.3. Cette solution est la somme de deux ondes planes progressives se déplaçant l'une vers les  $x$  positifs ( $f$ ) et l'autre ( $g$ ) vers les  $x$  négatifs.

4.3.4.  $y(x, t)$  vérifie la même équation aux dérivées partielles.

4.4.1. Les variables  $x$  et  $t$  étant séparées, on envisage des ondes stationnaires.

4.4.2.1. Plaçons la solution proposée dans l'équation aux dérivées partielles, on en déduit :

$$d^2 g(x) / dx^2 = -(\omega/v)^2 g(x)$$

$$g(x) = A \sin(\omega x/v) + B \cos(\omega x/v)$$

On en déduit l'expression de  $y(x, t)$  en tenant compte que  $y(0, t) = 0$  :

$$y(x, t) = A \sin(\omega x/v) \cos(\omega t - \phi)$$

L'autre condition aux limites donnée dans l'énoncé permet d'écrire :

$$-M \omega^2 \sin(\omega L/v) = -(R \omega/v) \cos(\omega L/v)$$

En remarquant que  $(L/v)^2 = (m/k)$ , les pulsations  $\omega$  vérifient :

$$\frac{M\omega}{\sqrt{mk}} = \cotg \left( \omega \sqrt{\frac{m}{k}} \right)$$

4.4.2.2. L'équation numérique s'écrit  $(\omega / 10) = \cotg (\omega / 10)$ .

On en déduit les 3 premières solutions :

$$\omega_F = 8,603 \text{ rad/s} ; \omega_1 = 34,256 \text{ rad/s} ; \omega_2 = 64,373 \text{ rad/s}.$$

4.4.2.3. La solution la plus générale est une combinaison linéaire de toutes les solutions possibles.

4.4.2.4. L'équation vérifiée par les pulsations s'écrit :

$$\omega_F / \omega'_F = (m/M)^{1/2} \cotg \left( (\omega_F / \omega'_F)(m/M)^{1/2} \right)$$

$$\frac{\omega_F}{\omega'_F} = \sqrt{\frac{m}{M}} \cotg \left( \frac{\omega_F}{\omega'_F} \sqrt{\frac{m}{M}} \right)$$

On sait que pour  $x$  compris entre 0 et  $\pi/2$ ,  $\tg x > x$ . On en déduit l'inégalité suivante :

$$\omega'_F / \omega_F > \omega_F / \omega'_F \text{ donc } \omega'_F > \omega_F$$

La masse du ressort diminue la pulsation donc augmente la période.

Lorsque la masse  $m$  du ressort est faible devant la masse  $M$ , on utilise le développement limité suivant :

$$\tg x = x + x^3/3 + O(x^4) .$$

$$\omega'^2_F = \omega^2_F (1 + (m/3M)) \quad \omega_F \approx \sqrt{\frac{k}{M}} \left( 1 - \frac{m}{6M} \right)$$

J. N. BRIFFAUT  
Lycée Raspail Paris



## Agrégation

(Concours Interne)

OPTION : PHYSIQUE-CHIMIE

Correction du problème de Chimie 1989

---

### 1. L'ÉLÉMENT CARBONE

#### 1.1.a. Signification de la notation $^{12}_6\text{C}$ :

Nombre supérieur : masse atomique de l'élément.

Nombre inférieur : Z nombre de charge du noyau.

#### 1.1.b. Masse d'une mole de carbone $^{12}_6\text{C}$ : par définition 12,0000g.

Masse d'un atome de carbone  $^{12}_6\text{C}$  : masse de l'élément divisée par le nombre d'Avogadro, soit environ  $2 \cdot 10^{-26}$  kg.

#### 1.1.c. Chiffre placé en indice correspondant à l'isotope du carbone :

6,  $^{13}_6\text{C}$ . Même réponse pour l'isotope  $^{14}\text{C}$ .

1.1.d. La propriété remarquable du carbone  $^{13}_6\text{C}$ , isotope stable du carbone est son spin nucléaire 1/2. Ce spin lui permet d'être détecté par «RMN» (résonance magnétique nucléaire). Le carbone 12 (comme tous les noyaux de Z pairs) a un spin nucléaire nul et n'est pas détecté. La RMN du  $^{13}\text{C}$  est utilisée en chimie organique structurale en complément de celle du proton.

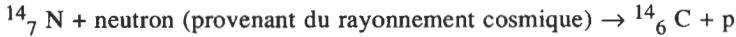
1.2.a. Définition du terme période : temps au bout duquel le nombre de nucléides radioactifs du type considéré est divisé par 2.

#### 1.2.b Équation nucléaire de la décomposition radioactive type $\beta^-$ :



1.2.c. Principe de la «datation par le carbone 14» : le taux de  $^{14}\text{CO}_2$  dans l'atmosphère est approximativement constant car du  $^{14}\text{C}$  se forme

dans la haute atmosphère à partir de l'azote suivant l'équation nucléaire :



Un être vivant qui échange du gaz carbonique avec l'atmosphère a donc un taux de  ${}^{14}\text{CO}_2$  approximativement constant. A sa mort il n'y a plus d'échange et le taux de radioactivité décroît.

1.2.d. Durée historique pouvant être couverte par cette méthode :

quelques périodes, soit environ 25000 ans. La méthode est limitée par le bruit de fond (rayons cosmiques, radioactivité naturelle) car le nombre de coups comptés est très faible.

1.3.a. Époque probable du «Saint Suaire de Turin» :

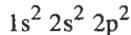
$$1990 - 762 = 1228.$$

Le «Saint Suaire de Turin» date donc vraisemblablement du XIII<sup>ème</sup> siècle.

1.3.b. Pour une étoffe datant de l'époque romaine (an zéro) on trouve :

9,82 désintégrations par minute et par gramme de carbone.

1.4. Structure électronique dans l'état fondamental du carbone  ${}^{12}\text{C}$  :



L'isotope  ${}^{13}\text{C}$  a bien sûr la même structure électronique.

1.5. L'agrégat en  $\text{C}_{60}$  est particulièrement stable car il possède la structure hautement symétrique formée de cycles à cinq et à six que l'on rencontre dans un ballon de football (son nom trivial est le footballène).

1.5.a. Masse naturelle de l'élément carbone :

$$12 \times 0,989 + 13,00335 \times 0,011 = 12,001104$$

Masse chimique du cluster en  $\text{C}_{60}$  :

$$60 \times \text{masse de l'élément naturel} =$$

$$60 \times 12,001104 = 720,662 \text{ g.mol}^{-1}.$$

1.5.b. L'allure du spectre du massif du pic moléculaire de l'ion en  $C_{60}$  est constitué des pics successifs  $^{12}C_{60}$  (masse 720),  $^{12}C_{59}^{13}C$  (masse 721),  $^{12}C_{58}^{13}C_2$  (masse 722)... jusqu'à, en théorie,  $^{13}C_{60}$  (masse 780). L'intensité de chaque'un des pics est donné par la loi de distribution statistique :

$$(0,989 \ ^{12}C + 0,011 \ ^{13}C)^{60}$$

soit en renormalisant à 100% le plus grand pic :

$$(1 \ ^{12}C + 0,011233 \ ^{13}C)^{60}$$

soit pour le pic

m une intensité de 100%

m + 1 une intensité de 66,7%

m + 2 une intensité de 21,9%

...

1.5.c. La masse chimique est le barycentre des pics constituant le massif isotopique. Cette technique est utilisée pour déterminer la masse d'un composé quand la résolution devient insuffisante pour résoudre les pics du massif isotopique.

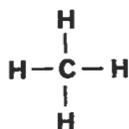
1.6. Mesures du nombre d'Avogadro : les méthodes historiques sont l'étude de l'électrolyse par Avogadro et l'étude du mouvement brownien à la fin du XIX par J. Perrin.

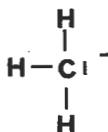
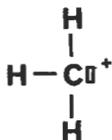
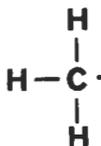
## 2. LIAISON FORMÉE PAR LE CARBONE DANS LES COMPOSÉS MOLÉCULAIRES

2.1.a. La valence la plus probable du carbone d'après la configuration électronique de l'état fondamental devrait être deux. La valeur de quatre est obtenue habituellement par remplissage des sous couches 2s et 2p.

Représentation de Lewis en mettant en évidence les paires liantes, non liantes, les lacunes et les électrons célibataires éventuels des composés suivants :

2.1.b. Méthane :



2.1.c. Anion  $\text{CH}_3^-$  :2.1.d. Cation  $\text{CH}_3^+$  :2.1.e. Radical  $\text{CH}_3^\bullet$ 

2.2. Les principes de la théorie «VSEPR» sont résumés par la signification de l'acronyme : «Valence Shell Electron Pair Repulsion» soit en français : «Répulsion des paires d'électrons de la couche de valence».

L'énergie de la molécule est minimale lorsque les paires d'électrons sont le plus éloigné possible.

On doit aussi prendre en compte le fait qu'un doublet non liant est plus encombrant qu'une liaison pour corriger la géométrie des molécules.

2.3. Structure géométrique des composés suivants :

2.3.a. Méthane : tétraédrique

2.3.b. Anion  $\text{CH}_3^-$  : tétraèdre déformé, le doublet libre paraissant plus gros qu'un atome d'hydrogène.

2.3.c. Cation  $\text{CH}_3^+$  : structure plane.

2.3.d. Radical  $\text{CH}_3^\bullet$  : la théorie VSEPR prévoit une structure tétraédrique.

2.4.a. Nom du composé de formule  $\text{CH}_2$  : carbène.

Ce composé est isolable à l'état gazeux mais est très réactif.

2.4.b. Il existe deux états de ce corps, l'un appelé singulet dans lequel les deux électrons du carbone non engagés dans une liaison avec un atome d'hydrogène sont appariés, l'autre appelé triplet possède deux électrons célibataires.

Cette appellation des états est liée aux propriétés de la molécule dans un champ magnétique : l'état singulet a un spin nul (une seule valeur), alors que l'état triplet a un spin de un (trois valeurs permises -1, 0, 1).

2.4.c. Notion de Lewis

$\text{CH}_2$  singulet :



$\text{CH}_2$  triplet :



2.5.a. Structure d'oxyde de carbone à l'état fondamental.



2.5.b. CO et N<sub>2</sub> sont isoélectroniques ce qui signifie qu'ils ont le même nombre d'électrons de valence.

Autres exemples de corps isoélectroniques : He<sup>+</sup> et H.

2.5.c. Différence de structure et de réactivité entre CO et N<sub>2</sub> :

CO est un composé très réactif alors que N<sub>2</sub> est pratiquement inerte. La réactivité de CO est essentiellement due à la présence d'une lacune sur l'atome de carbone.

2.6.a. Les données montrent que la molécule de dioxyde de carbone est linéaire.

2.6.b.



2.6.c. Orientation des moments dipolaires de CO et H<sub>2</sub>CO



2.7.a. Les moments dipolaires sont accessibles à partir de la constante diélectrique du corps.

2.7.b. Un appareil d'usage domestique basé sur l'utilisation du moment dipolaire de l'eau est le four-microonde. Principe de fonctionnement : on excite le moment dipolaire des molécules d'eau (ou des groupements hydroxyle). Par relaxation les molécules cèdent leur énergie au milieu (voir par exemple «Pour la Science», n°114 avril 1987).

2.8.a. Il n'existe pas de composés pentavalent du carbone (ni d'aucuns éléments de la deuxième ligne du tableau périodique) car les orbitales disponibles nécessaires sont à un niveau d'énergie trop élevé.

2.8.b. Il existe par contre de nombreux composés pentavalent du

silicium (par exemple  $\text{SiF}_5^-$ ) comme du soufre et du phosphore, car il existe des orbitales disponibles (3d) de niveau légèrement supérieur.

2.8.c. Les principales différences de réactivité proviennent des différences d'énergie de liaison

– la liaison Si-Si est plus faible que la liaison C-C : il n'y a pas d'équivalent de la chimie organique pour le silicium.

– Le silicium ne donne pas de composé à double liaison (les composés  $\text{R}_2\text{Si}=\text{O}$  ne sont pas stables)

– la liaison Si-O est plus forte que la liaison C-O (ce qui donne lieu à toute la chimie des «silicones »).

Pour des applications récentes du silicium et des silicones voir «La Recherche» n°199, mai 1988, Pour la Science, n°147 janvier 1990.

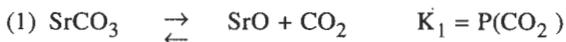
### 3. ÉQUILIBRE DE BOUDOUARD

3.1. Propriétés réductrices du monoxyde de carbone :

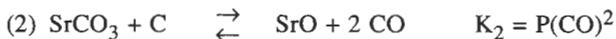
l'exemple typique est la réduction des oxydes métalliques.

3.2.a. Équations des phénomènes chimiques observés.

– En l'absence de graphite



– En présence de graphite (1) et



3.2.b. On remarque que l'équation (3)



est liée aux précédentes par

$$(3) = (2) - (1).$$

3.2.c. Calcul de  $K_p$

En présence de graphite  $P(\text{total}) = P(\text{CO}) + P(\text{CO}_2)$  or  $P(\text{CO}) = K_2 K_p = P(\text{CO})^2 / P(\text{CO}_2)$  d'où il vient  $K_p = 15,1$ .

3.2.d. Avantage de cette détermination de  $K_p$  par rapport à une mesure directe de la constante d'équilibre : on est beaucoup plus sûr d'être à l'équilibre thermodynamique ; d'autre part on n'a pas à effectuer une mesure des pressions partielles mais seulement une mesure de la pression globale. La valeur intervenant au dénominateur dans  $K_p$  est ainsi connu avec une bonne précision.

3.3.a. Définition de la fraction molaire.

$$x_i = n_i / \sum n_i.$$

3.3.b. Allure de la variation de  $x$  en fonction de la pression totale, à température constante.

$$K_p = P(\text{CO})^2 / P(\text{CO}_2) \text{ d'où } K_p = P x(\text{CO})^2 / x(\text{CO}_2)$$

$$K_p = P x(\text{CO})^2 / (1 - x(\text{CO}))$$

à T constant K est constant donc  $x(\text{CO})$  décroît avec la pression (ce qui était prévisible d'après la loi de Le Chatellier).

3.3.c. Influence de la température T sur  $x$ .

D'après les données numériques :



d'ou



La réaction est donc endothermique.

Or  $d \ln K_p / dT = \Delta H^\circ / RT^2$  donc  $K_p$  augmente avec T ; le monoxyde de carbone est stable à haute température.

#### 4. LE CARBONE SOLIDE : GRAPHITE, DIAMANT

4.1.a. Arrangement des atomes dans le diamant, la maille élémentaire du réseau cristallin (voir un livre de cours de classe préparatoire ou F.A, Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience).

4.1.b. Carborundun (SiC), silicium, germanium, étain gris, blende (ZnS).

## 4.2.a. Masse volumique du diamant

$3,545 \text{ g.cm}^{-3}$  ou  $3,545 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Volume molaire du carbone diamant :  $3,385 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ .

4.3.a. Arrangement des atomes dans le graphite (voir un livre de cours de classe préparatoire ou F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience).

Remarque : attention les plans sont décalés !.

4.3.b. Utilisations du graphite dans la vie courante expliquées par cette structure : propriétés lubrifiantes (huiles ou graisses au « graphite »), propriétés électriques (électrodes en graphites), ou mixtes (« charbons » de moteur électriques).

## 4.3.c. Masse volumique du graphite

$2,268 \text{ g.cm}^{-3}$  ou  $2,268 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ .

Son volume molaire :  $5,295 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ .

4.3.d. Valeurs relatives des masses volumiques du graphite et du diamant : le graphite est moins compact que le diamant.

4.4.a. Pression nécessaire pour transformer du graphite en diamant à température ambiante (298°K) :

de la relation classique,  $\delta \Delta G / \delta T = \Delta V$ , on tire

$\Delta G(p) = \Delta G^0 + \Delta V (p - 10^5) = 0$  soit une pression P égale à environ 15000 bar.

4.4.b. Principe de la synthèse industrielle du diamant : compression à haute température du graphite (50 à 100 kbar, 1500 à 2500°C) en présence d'un catalyseur (métal de transition). (Voir W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH Publishers, 1989).

4.5. Conduction électrique : le diamant est isolant, le silicium est un mauvais semiconducteur, le graphite est conducteur. (Remarque : le diamant déposé sur silicium semble promis à un grand avenir, voir « Pour la Science », n°138 avril 1989).

## 5. LA SOLUTION AQUEUSE DE CARBONATE DE SODIUM

5.1. On sait que les réactions acido-basiques sont rapides en solution aqueuse. La décoloration progressive de la phénolphtaléine dans le cas de la solution de dioxyde de carbone est donc dûe à une réaction chimique lente avant l'étape acido-basique ; cette réaction est l'hydratation de la molécule de dioxyde de carbone.

5.2.a. Relation entre  $K_2$ ,  $K_3$  et  $K_5$  :

$$K_5 = K_3 / (1 + 1 / K_2).$$

5.2.b. Ordre de grandeur de la constante d'équilibre  $K_2$  :

$$pK_2 = 2,9 \qquad K_2 = 1,26 \cdot 10^{-3}$$

L'équilibre (2) est très déplacé vers la gauche (le dioxyde de carbone est très peu hydraté).

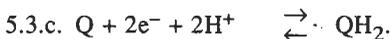
5.2.c. La réaction (2) est une réaction d'hydratation. Autre exemple en chimie organique :

– hydratation des aldehydes : par exemple le chloral est majoritairement sous forme hydraté en solution aqueuse.

– hydratation des alcènes.

5.3.a. Le pont salin est constitué d'une solution aqueuse, d'un sel, ici de KCl, immobilisé dans un gel (en général de l'«Agar-Agar») ; son rôle est de permettre le transport des ions en évitant la diffusion.

5.3.b. Le rôle du chlorure de potassium est de maintenir la «force ionique constante». La concentration totale utilisée dans chacun des compartiments est constante.



5.3.d. Dans chaque compartiment  $E = E^\ominus - 0,06 \text{ pH}$

or le pH du bécher 1 est à peu près neutre, celui de bécher 2 acide.

On en déduit les pôles de la pile :

Bécher 1 : pôle moins.

Bécher 2 : pôle plus.

$$5.4.a. e = 0,06 (\text{pH}_2 - \text{pH}_1).$$

$$\text{pH du bécher 1} : 0,378 = 0,06 (\text{pH}_2 - 2) \text{ soit } \text{pH} = 8,3$$

5.4.b. Relation entre  $\text{pK}_5$  et le pH calculé de la solution 1 :

$$\text{pH} = (\text{pK}_4 + \text{pK}_5) / 2$$

5.4.c. Valeur de  $\text{pK}_5$  à partir de la valeur de la force électromotrice mesurée :

$$\text{pK}_5 = 6,3 \text{ (qui est dans la fourchette de l'énoncé } 6,5 \pm 0,25).$$

5.5.a. Pression partielle de  $\text{CO}_2$  au-dessus du bécher 1 dans l'expérience précédente :

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2} \quad [\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-9} \text{ d'où il vient}$$

$$\text{P}(\text{CO}_2) = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / \text{K}_1 \text{K}_2 \text{K}_3 \quad (\text{CO}_2) = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$

5.5.b. Une petite augmentation de la pression de  $\text{CO}_2$  par rapport à la pression initiale à l'équilibre au-dessus du bécher 1 va augmenter la quantité de dioxyde de carbone dissous et donc diminuer le pH.

5.5.c. La quantité d'ion hydrogénocarbonate restant constante il vient immédiatement la relation entre la variation de pH (notée  $\text{dpH}$ ) et une petite variation de la pression de  $\text{CO}_2$  par rapport à la valeur calculée précédemment (notée  $\text{dP}(\text{CO}_2)$ ) :

$$\text{dP}(\text{CO}_2) = -\text{dpH} [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / \text{K}_1 \text{K}_2 \text{K}_3.$$

Pour améliorer la précision de la mesure de la constante d'équilibre  $\text{K}_5$  on peut donc tracer une droite  $\text{dpH}$  en fonction de  $\text{dP}(\text{CO}_2)$  ce qui donne accès à  $\text{K}_2$ , au lieu de mesurer un seul point comme dans la manipulation précédente.

5.6.a.

Solution 1 : pH d'une solution d'acide faible.

$$\text{pH} = (\text{pK}_5 + \text{pC}) = 4,0$$

d'où il vient :

$$[\text{CO}_2] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} ; [\text{H}_2 \text{CO}_3] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} ;$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} ; [\text{CO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-11} \text{ mol l}^{-1}$$

Solution 2 : pH d'une solution d'hydrogène sel.

$$\text{pH} = (\text{pK}_4 + \text{pK}_5)/2 = 8,3$$

d'où il vient :

$$[\text{CO}_2] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} ; [\text{H}_2\text{CO}_3] = 4 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} ;$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} ; [\text{CO}_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} .$$

5.6.b. pH du mélange au bout d'un temps infini.

On a une solution tampon.

$$\text{pH} = \text{pK}_5 = 6,3.$$

5.6.c. Immédiatement après le mélange

- les réactions acido-basiques ont eu lieu.
- La valeur de la concentration en  $\text{CO}_2$  dissous n'a pas eu le temps de s'équilibrer.

On a donc :

$$[\text{CO}_2] = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \quad [\text{HCO}_3^-] = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} .$$

Les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  de la solution mère n°2 sont neutralisés (partiellement) par les molécules  $\text{H}_2 \text{CO}_3$  de la solution mère n°1.

	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$+ \text{CO}_3^{2-}$	$\rightarrow 2 \text{HCO}_3^-$
initialement	$(4 \cdot 10^{-5})/2$	$(2 \cdot 10^{-4})/2$	...
à l'équilibre	0	$(1,6 \cdot 10^{-4})/2$	...

$[\text{CO}_3^{2-}] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  et  $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  donnent  
 $\text{pH} = 8,2$ .

5.7.b. On accède à  $k_2$  à partir de la cinétique précédente et comme l'on connaît  $K_2$  par des mesures chimiques (voir plus haut) à  $k_{-2}$ .

5.8. Le pH du sang est régulé par les équilibres d'échange de gaz carbonique au niveau des poumons.

## 6. CRÉATION DE LIAISON CARBONE-CARBONE EN CHIMIE ORGANIQUE

6.1.a. Le savon est obtenu à partir des huiles végétales ou animales par saponification (traitement par une base aqueuse, soude ou potasse). Les graisses étant constituées principalement de glycérides d'acides gras on obtient par saponification, du glycérol et des sels d'acides gras.

6.1.b. Un savon agit en formant des micelles qui solubilisent les salissures organiques insolubles dans l'eau.

6.1.c. Détergents d'origine synthétique :

- détergents anioniques : sulfonates, en particulier les sulfonates aromatiques (utilisés dans les lessives),
- détergent cationiques : ammonium quaternaire,
- détergent neutres : polyéthylène glycol («Teepol»).

6.2.a. Le glycérol 1 (formule  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ) n'est pas chiral.

6.2.b. Principe de la nomenclature R, S (Cahn, Ingold, Prélog) :

- classer les groupements par ordre de priorité (rappel : premier critère : numéros atomiques de l'atome ; en cas d'égalité on regarde les substituants en considérant les doubles liaisons comme autant de liaisons simples),
- regarder en direction du groupement de plus faible priorité : si les autres substituants sont vus par ordre de priorité décroissant dans le sens trigonométrique le composé est S, dans le cas contraire il est R.

6.2.c. Principe de la représentation de Fischer

- les substituants sur les branches horizontales sont au-dessus du plan
- les substituants sur les branches verticales sont au-dessous du plan.

6.2.d. Nomenclature R ou S des centres chiraux des produits suivants : les dérivés 2, 3, 4 sont S.

6.3.a. Les groupements méthylènes du glycérol 1 sont prochiraux.

6.3.b. Projection de Fischer des différents isomères possibles du glycérol dans lequel un atome d'hydrogène des méthylènes à été remplacé par un atome de deutérium :



(on a représenté un seul énantiomère par couple).

6.3.c. Allure du spectre RMN du proton du glycérol 1

– doublet vers 3.5 ppm intégrant pour 4 protons (C primaire portant une fonction alcool couplé à 1 hydrogène).

– heptuplet à déplacement chimique légèrement supérieur (C secondaire portant une fonction alcool couplé à 6 hydrogènes équivalents).

6.3.d. Les hydrogènes du composé 2 des groupements méthylènes ne sont pas nécessairement équivalents. Ils peuvent donc apparaître sous forme de deux massifs.

6.4. Ordre de grandeur de l'acidité d'un atome d'hydrogène dans :

6.4.a. L'éthane : 45 (valeur exacte 42)

6.4.b. L'éthylène : 35 (valeur exacte 36,5)

6.4.c. L'acétylène : 25 (valeur exacte 25).

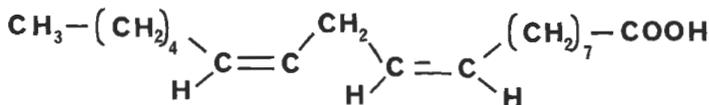
6.4.d. Cette variation s'interprète par le pourcentage de caractère d'orbitale «s» dans la liaison CH.

6.5.a. La nomenclature Z et E s'appliquent à une double liaison : on classe les substituants par ordre de priorité selon Cahn, Ingold, Prélog. Si les deux composants de plus hautes priorités sont du même côté la double liaison est Z, dans le cas contraire elle est E.

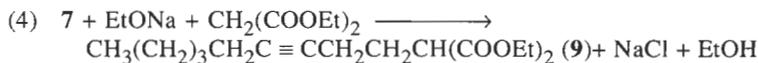
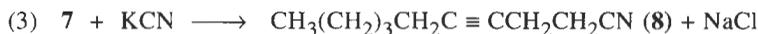
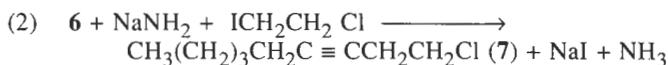
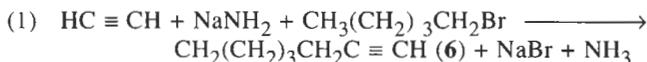
6.5.b. Nomenclature cis et trans : s'applique à la position par rapport à un plan (par exemple en série cyclohexanique) avec les mêmes règles que ci-dessus.

*Remarque : cette nomenclature ne s'applique plus aux doubles liaisons !.*

6.5.c. Structure développée de l'acide linoléique.



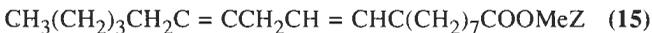
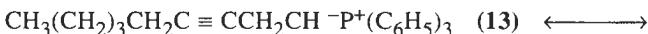
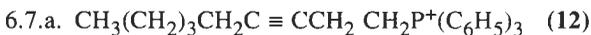
6.6.a.



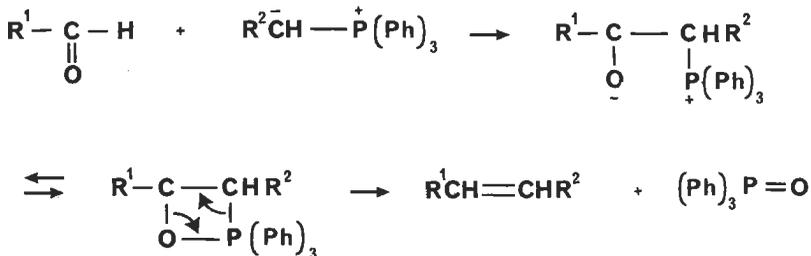
6.6.b. Le mode opératoire classique pour la première étape consiste à utiliser l'ammoniac liquide comme solvant.

6.6.c. Méthode pour transformer le composé **8** en l'acide homologue : saponification par la soude, ou traitement en milieu acide aqueux.

6.6.d. Nom de la synthèse classique que constitue les étapes 4,5,6 : synthèse malonique.



Mécanisme pour cette réaction (réaction de Wittig) : condensation de type magnésien sur un aldéhyde, formation d'un cycle à quatre avec le phosphore et l'oxygène et élimination d'oxyde de triphénylphosphine.



6.7.d. Pour passer de **15** à l'acide linoléique il faut tout d'abord réduire la triple liaison en double liaison par un catalyseur d'hydrogénation désactivé pour éviter la réduction en alcane puis hydrolyser l'ester.

*Remarque : attention, le nomenclature de chimie organique en français vient de changer. Voir «L'Actualité Chimique», août 1989.*

## 7. CHIMIE DES MÉTAUX CARBONYLES

### 7.1.a. Nom chimique des éléments correspondants

K, potassium ; Ca, calcium ; Sc, scandium ; Ti, titane ; V, vanadium ; Cr, chrome ; Mn, manganèse ; Fe, fer ; Co, cobalt ; Ni, nickel ; Cu, cuivre ; Zn, zinc ; Ga, gallium ; Ge, germanium ; As, arsenic ; Se, sélénium ; Br, brome ; Kr, krypton.

7.1.b. Voir un tableau périodique.

7.1.c. Voir un tableau périodique.

7.2.a. Structure électronique dans l'état fondamental de l'élément Ca :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ .

7.2.b. Pour l'élément Sc :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ .

7.2.c. Pour l'élément Cu :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ .

Pour l'élément Zn :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ .

7.2.d. Pour l'élément Ga :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$ .

7.3. Charge de l'(ou des) ion(s) les plus courants de chaque élément de la quatrième ligne.

K(1) ; Ca(2) ; Sc(2,3) ; Ti(2,4) ; V(2, 3, 4, 5) ; Cr(3,6) ; Mn(2, 3, 4, 6, 7) ; Fe(2,3) ; Co(2,3) ; Ni(2) ; Cu(1,2) ; Zn(2).

7.4.a. Nombre de ligands qui fournit un complexe de stabilité maximale :

– métal de transition ou ion  $d^6$  : 6 ligands ;  $d^8$  : 5 ligands,  $d^{10}$  : 4 ligands.

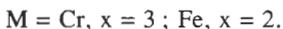
7.4.b. Structure géométrique la plus probable de ces complexes.

$d^6$  : octaédrique ;  $d^8$  : bipyramide ;  $d^{10}$  : plan carré ou tétraèdre.

7.5.a.  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

7.5.b. L'élément dont le complexe a un nombre impair d'électron va avoir tendance à donner des dérivés carbonylés possédant une liaison métal-métal ; par exemple  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  se dimérise en  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ .

7.6.a. Stoechiométrie des complexes [(benzène)  $\text{M}(\text{CO})_x$ ]

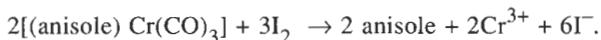


7.6.b. Structure pour le complexe du chrome : pyramide  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  lié par le Cr au nuage pi du noyau benzénique.

7.7.a. Une telle réaction de substitution n'est pas possible sur le chlorobenzène non complexé. Il faudrait chauffer à haute température (300°C) pour obtenir cette réaction par un mécanisme de type carbyne.

7.7.b. Mécanisme de type addition-élimination pour cette réaction (analogue à celui rencontré lors de l'hydrolyse d'un ester). Remarque : la substitution du chlore dans le chloro-1 dinitro-2,4, benzène a lieu par un tel mécanisme.

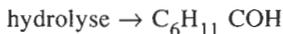
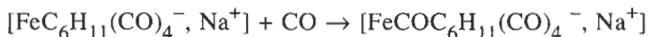
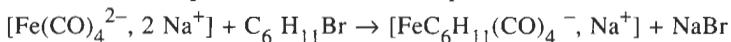
7.7.c. Le traitement du complexe précédent par l'iode en milieu aqueux permet de libérer l'anisole selon l'équation bilan.



7.8.a. Le traitement de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  dans le dioxane par le sodium permet d'engendrer une espèce métallique portant deux charges négatives [ $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ ].

7.8.b. Le produit isolé de formule  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  et absorbant en infrarouge à 1725  $\text{cm}^{-1}$  est l'heptanal (fréquence IR caractéristique de la fonction aldéhyde).

7.8.c. Mécanisme pour la formation de ce produit



7.8.d. Méthode pour obtenir directement un chlorure d'acide par la technique précédente : au lieu d'hydrolyser on traite par un agent chlorant (chlore ou  $\text{SOCl}_2$ ).

(Pour des détails sur ce type de chimie voir par exemple :  
J.P. Collman, L.S. Hegedus, Principles and Applications of Organotran-  
sition Metal Chemistry, Oxford University Press, 1989.)

C. ROLANDO  
E.N.S. Paris

Ph. FLEURY  
Lycée Saint Louis







# Sommaire

	Pages
<b>C.A.P.E.S. (concours externe) :</b>	
Composition de physique (J.Cl. HERPIN).....	1
Options : Physique et électricité appliquée (G. DELAVIER) - Session 1988....	21
<b>C.A.P.E.S. (concours interne) :</b>	
Composition de physique (R. GENTRIC et D. THOUROUDE).....	55
Option : Chimie (F. GILLES et C. FAURE).....	69
<b>AGRÉGATION (concours externe) :</b>	
Option : Physique - Épreuve C (R. JULLIEN).....	81
Option : Chimie - Épreuve A (I. RICO, F. MASSIAS, J.C. MORLAES et M. VERDAGUER).....	103
Option : Chimie - Épreuve C (M.Ch. PARIS, J.P. FOULON, M. GOLFIER, D. MARTIN et G. VILLE).....	122
<b>AGRÉGATION (concours interne) :</b>	
Composition de physique (J.M. BRIFFAUT).....	149
Option : Physique-Chimie - Composition de Chimie (C. ROLANDO et Ph. FLEURY).....	185

Le Directeur de la Publication : J.-Cl. HERPIN

---

Imprimerie Graphic Express - 18, rue PV Couturier - 92240 Malakoff  
Numéro Commission paritaire : 62628  
Dépôt légal : 2<sup>e</sup> trimestre 1990

