

**SESSION DE 1993**

**concours externe  
de recrutement de professeurs agrégés**

**section : sciences physiques**

option : physique

épreuve A : composition de physique

**Durée : 5 heures**

*L'usage de calculatrice électronique de poche – y compris calculatrice programmable et alphanumérique – à fonctionnement autonome, non imprimante, est autorisé conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*

*Tout document interdit.*

*Les différentes parties de cette épreuve sont très largement indépendantes.*

## TRANSITIONS DE PHASES

L'épreuve est organisée en quatre parties très largement indépendantes : dans la première partie, on aborde les transitions de phases de manière essentiellement descriptive ; dans la deuxième partie, on s'intéresse aux propriétés des fonctions d'état au cours d'une transition de phase ; dans la troisième partie, on étudie un exemple de transition du deuxième ordre ; enfin, la dernière partie porte sur la condensation de Bose-Einstein.

### Données numériques :

Perméabilité magnétique du vide :  $\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7} \text{ SI}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ .

Constante de Boltzmann :  $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Constante de Planck :  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ .

Constante de Planck réduite :  $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ .

Pression de vapeur saturante de l'eau à  $100^\circ\text{C}$  :  $p_{\text{vs}} = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ .

### Notations

Énergie interne :  $U$

Enthalpie :  $H = U + pV$

Entropie :  $S$

Énergie libre :  $F = U - TS$

Enthalpie libre :  $G = H - TS$

Potentiel chimique :  $\mu$

Dans les questions où cela est précisé explicitement, ces notations concernent des grandeurs molaires.

## 1. ASPECT DESCRIPTIF DES CHANGEMENTS D'ÉTAT D'UN CORPS PUR.

### 1.1. Diagrammes d'équilibre

1.1.a. Décrire brièvement deux expériences illustrant la notion de changement d'état d'un corps pur.

1.1.b. — Donner l'allure du diagramme d'état ( $p$ ,  $T$ ) d'un corps pur pouvant exister sous trois phases, solide, liquide, vapeur, dans le cas général.

- Préciser la signification des courbes et des domaines qu'elles délimitent.
- Définir la notion de **point triple** et citer une application en métrologie.
- Préciser la signification concrète du **point critique**.

1.1.c. — En quoi le diagramme d'état de l'eau est-il particulier ?

- Décrire et interpréter brièvement l'expérience dite du « regel » consistant à placer sur un bloc de glace un fil métallique tendu à ses deux extrémités par deux poids. De quelle(s) caractéristique(s) du fil dépend le phénomène observé ?

1.1.d. Tracer l'allure des isothermes dans un diagramme de Clapeyron où on porte en ordonnée la pression  $p$  et en abscisse le volume massique  $v$ . On se limitera aux domaines correspondant à une phase liquide, une phase gazeuse, ou un mélange liquide-vapeur. Placer la courbe d'ébullition et la courbe de rosée.

## 1.2. Chaleur latente de changement d'état.

Pour une transition de phase 1-2 faisant passer un corps pur d'une phase 1 à une phase 2, on définit la chaleur latente molaire  $L_{1-2}$  comme la chaleur reçue par une mole de ce corps pur lors de cette transition effectuée réversiblement à  $p$  et  $T$  constantes.

1.2.a. La chaleur latente molaire de vaporisation d'un fréon utilisé dans une machine frigorifique vaut  $L_v = 17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $T = 300 \text{ K}$ . Calculer le taux de compression  $\frac{p_F}{p_1}$  lors d'une compression

isotherme à  $T = 300 \text{ K}$  faisant passer une mole de gaz parfait de la pression  $p_1$  à la pression  $p_F$ , pour que la chaleur cédée par le gaz soit égale à  $L_v$ . Commenter.

1.2.b. — Établir les expressions des variations d'entropie molaire  $S_2 - S_1$  et d'enthalpie molaire  $H_2 - H_1$  au cours d'une transition de phase 1-2 en fonction de  $L_{1-2}$  et de la température  $T$  de la transition.

— En déduire que  $G_1 = G_2$  ( $G$  désigne ici l'enthalpie libre molaire) et commenter en liaison avec 1.1.b.

1.2.c. Dans le dispositif ci-dessous maintenu à température  $T$  constante, l'ampoule de volume  $V_1$  contient initialement 1 mole d'eau liquide à  $T = 100^\circ\text{C}$  sous  $p = 1 \text{ bar}$ . On casse l'ampoule dans l'enceinte initialement vide et, dans l'état final, l'enceinte de volume  $V_v$  contient 1 mole d'eau vapeur à  $T = 100^\circ\text{C}$  sous  $p = 1 \text{ bar}$ .

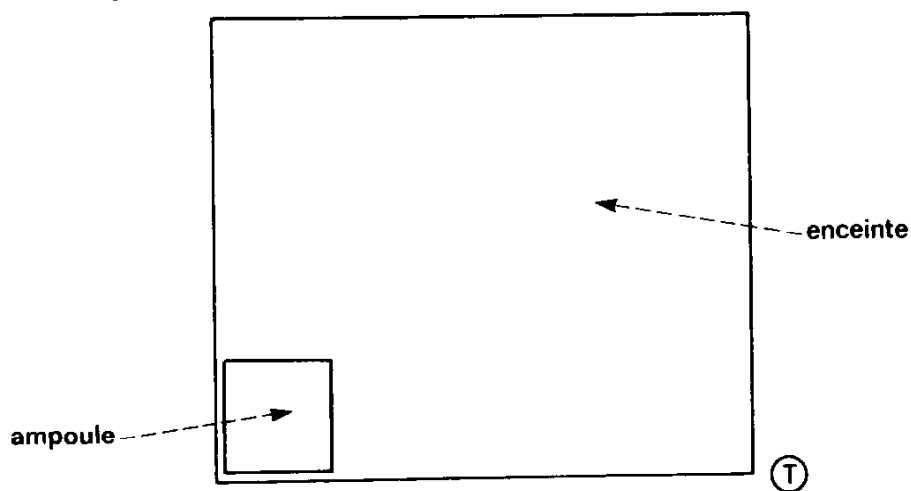


Figure 1

— Calculer la chaleur  $Q$  reçue par l'eau en fonction de  $L_v$ ,  $p$ ,  $V_1$  et  $V_v$  et commenter.

— Calculer la variation d'entropie de l'eau, celle du thermostat, et celle de l'univers au cours de cette évolution en fonction de  $L_v$ ,  $p$ ,  $T$ ,  $V_1$  et  $V_v$ ; commenter.

1.2.d. — En partant de la relation  $G_1(p, T) = G_2(p, T)$ , établir la formule de Clapeyron reliant la chaleur latente molaire  $L_{1-2}$ , la différence des volumes molaires  $V_2 - V_1$ , la température  $T$  et la pente  $\frac{dp}{dT}$  le long de la courbe d'équilibre 1-2.

— En déduire une interprétation structurale du signe de la pente  $\frac{dp}{dT}$  pour l'équilibre solide-liquide de l'eau.

1.2.e. Des glaçons flottent dans un verre rempli d'eau liquide, l'ensemble étant maintenu à  $t = 0^\circ\text{C}$  sous  $p = 1 \text{ bar}$ . Une partie des glaçons est émergée; pourquoi? Les glaçons fondent totalement. Comment évolue le niveau de l'eau dans le verre? Justifier la réponse.

## 1.3. Surfusion.

1.3.a. Expliquer en quoi consiste le phénomène de surfusion.

Décrire brièvement une expérience mettant en évidence ce phénomène. Donner des exemples concrets de surfusion, par exemple dans l'atmosphère.

- 1.3.b. Un système de volume total  $V$  est constitué d'un liquide pur surfondu et d'un petit cristal du même corps pur, sphérique de rayon  $r$ . Ce système est maintenu à température  $T$  fixée. Son énergie libre est de la forme :

$$F = f_L \cdot \left( V - \frac{4 \pi r^3}{3} \right) + f_C \cdot \frac{4 \pi r^3}{3} + \sigma \cdot 4 \pi r^2$$

où  $f_L$ ,  $f_C$  et  $\sigma$  sont des constantes avec  $\sigma > 0$ .

- Interpréter cette expression ; que représentent  $f_L$  et  $f_C$  ? Quel est le signe de  $f_L - f_C$  ?
- Exprimer l'énergie libre nécessaire à la formation d'un cristal de rayon  $r$  et tracer l'allure de son graphe en fonction de  $r$ .
- En déduire l'existence d'un rayon critique  $r_c$  et d'une barrière d'énergie libre  $F_a$  pour cristalliser tout le liquide surfondu ; exprimer  $r_c$  et  $F_a$  en fonction de  $\sigma$ ,  $f_C$  et  $f_L$ .
- Interpréter l'existence de liquides surfondus.
- Comment expliquer néanmoins la possibilité de cristallisation d'un liquide surfondu ?

## 2. ÉTUDE DES FONCTIONS D'ÉTAT.

### 2.1. Fonctions d'état et potentiels thermodynamiques.

On appellera potentiel thermodynamique d'un système thermodynamique (S) pour une évolution (E) une fonction d'état de (S) qui ne peut que diminuer au cours de l'évolution (E) et qui est donc minimale à l'équilibre.

- 2.1.a. Un système thermodynamique fermé évolue de manière infinitésimale non nécessairement réversible en échangeant avec l'extérieur un travail  $\delta W$  et avec un thermostat à température  $T_0$  une quantité de chaleur  $\delta Q$ . Son énergie interne varie de  $dU$  et son entropie de  $dS$ . Énoncer le premier principe et le deuxième principe de la thermodynamique.

- 2.1.b. Le système évolue sans travail c'est-à-dire que  $\delta W = 0$ .

- Montrer que la fonction d'état  $F^* = U - T_0 S$  est un potentiel thermodynamique.
- En déduire que la stabilité de l'équilibre impose à la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  d'être positive.
- À quelle fonction d'état s'identifie  $F^*$  si on suppose en outre que le système est en équilibre thermique ( $T = T_0$ ) avec le thermostat ?

- 2.1.c. Le système est un fluide en équilibre thermique avec le thermostat ( $T = T_0$ ) et évoluant à pression extérieure  $p_0$  constante.

- Montrer que la fonction d'état  $G^* = U - TS + p_0 V$  est un potentiel thermodynamique.
- En déduire que la stabilité de l'équilibre impose au coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$  qu'on définira d'être positif.
- À quelle fonction d'état s'identifie  $G^*$  si le système est en équilibre mécanique ( $p = p_0$ ) ?

- 2.1.d. Soient  $F$  l'énergie libre molaire,  $G$  l'enthalpie libre molaire et  $V$  le volume molaire du système.

- Quel est le signe de  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  ?
- Déduire de la question précédente le signe de  $\left( \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T$ .
- En déduire l'allure des graphes  $G(p)$  et  $V(p)$  à  $T$  constante.
- Une transition de phase se manifeste par certaines propriétés mathématiques de  $G$  ou de  $F$ . Ehrenfest a proposé une classification des transitions de phase : lors d'une transition de phase de première espèce,  $G$  et  $F$  sont continues mais leurs dérivées premières subissent une discontinuité à la température de transition  $T_1$ . Représenter l'allure correspondante pour les graphes  $G(p)$  et  $V(p)$  à la température  $T_1$ .



2.1.e. Dans la classification d'Ehrenfest, une transition de phase est de deuxième espèce si l'énergie libre  $F$ , l'enthalpie libre  $G$  et leurs dérivées partielles premières sont continues, certaines dérivées secondes étant en revanche discontinues.

Que peut-on dire de la chaleur latente pour une transition de phase de deuxième espèce ?

## 2.2. Systèmes biphasés – Potentiel chimique.

On envisage ici le cas d'un système constitué de deux phases (1) et (2) d'un même corps pur, à la pression  $p$  et la température  $T$ . On note  $\mu_1$  et  $\mu_2$  les potentiels chimiques respectifs des deux phases et  $n_1$ ,  $n_2$  les nombres de moles respectifs des deux phases.  $G$  désigne dans cette question l'enthalpie libre totale du mélange.

2.2.a. Donner la définition des potentiels chimiques  $\mu_1$  et  $\mu_2$  et l'expression de la différentielle  $dG$  de  $G$  qui en découle.

2.2.b. Le système est en équilibre mécanique à la pression  $p$  et thermique à la température  $T$ . On envisage le transfert de  $dn$  moles de corps pur de la phase (1) vers la phase (2).

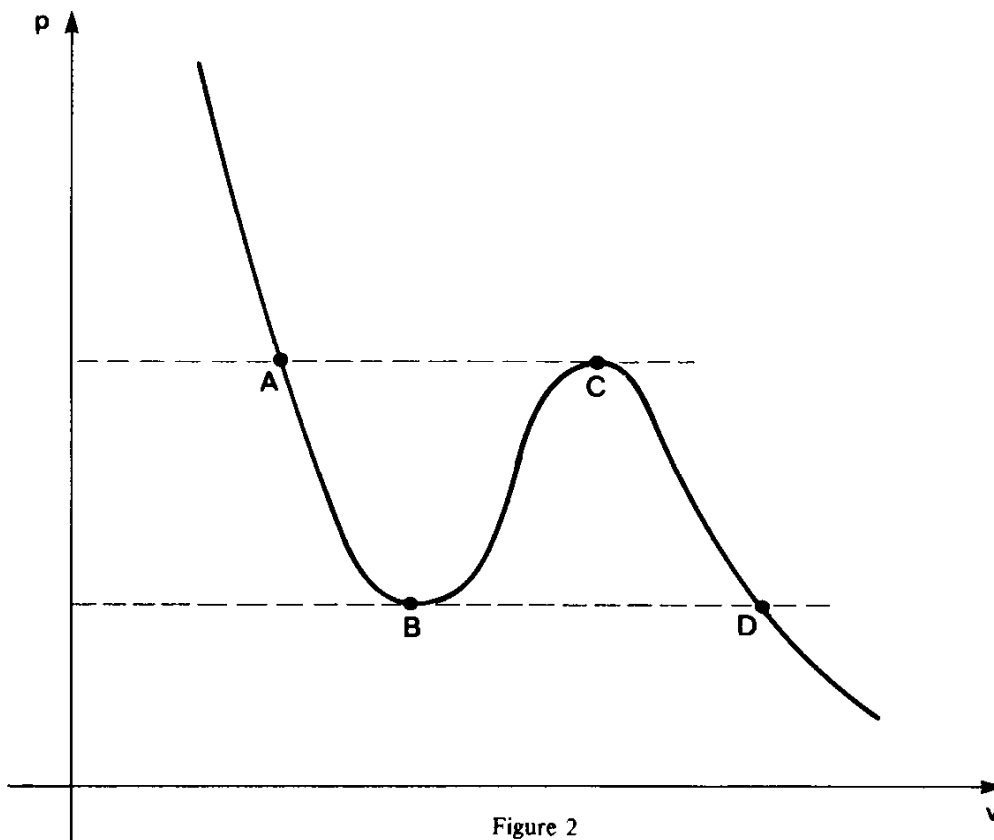
- Déterminer le sens dans lequel se fait le transfert lorsque les deux phases ne sont pas en équilibre et établir la condition d'équilibre des deux phases.
- Comparer cette condition à la relation  $G_1 = G_2$  obtenue en 1.2.b.

## 2.3. Équilibre liquide-vapeur d'un fluide décrit par l'équation d'état de Van der Waals.

2.3.a. Donner l'équation d'état de Van der Waals pour une mole d'un fluide réel. Préciser la signification des différentes corrections par rapport à l'équation d'état des gaz parfaits.

Dans la suite, l'abscisse du diagramme de Clapeyron est le volume molaire  $V$ . On note  $G$  l'enthalpie libre molaire du fluide réel.

2.3.b. Pour une température  $T$  inférieure à une température critique  $T_c$  qu'on ne demande pas de calculer, les isothermes de Clapeyron du fluide de Van der Waals ont l'allure ci-dessous. On repère les points particuliers A, B, C, D.



- Pour une pression comprise entre  $p_B$  et  $p_C$ , combien existe-t-il de valeurs possibles du volume molaire ? En liaison avec 2.1.c. préciser sur le graphe les valeurs associées à un équilibre stable et leur signification.
- En utilisant les résultats de 2.1.d., construire l'allure du graphe de  $G(p)$  pour l'isotherme ABCD ; on notera E le point où les arcs de ce graphe correspondant aux évolutions AB et CD se coupent ; on tracera l'arc associé à des états instables en pointillé.
- Justifier que l'état le plus stable est l'état le plus condensé si  $p > p_E$  et l'état le moins condensé si  $p < p_E$ . Que se passe-t-il au point E ?
- Montrer que la pression du point E est caractérisée par l'égalité des aires découpées sur la figure ci-dessous. Comment en déduit-on alors l'isotherme effective prenant en compte le palier associé à la transition liquide-vapeur ?

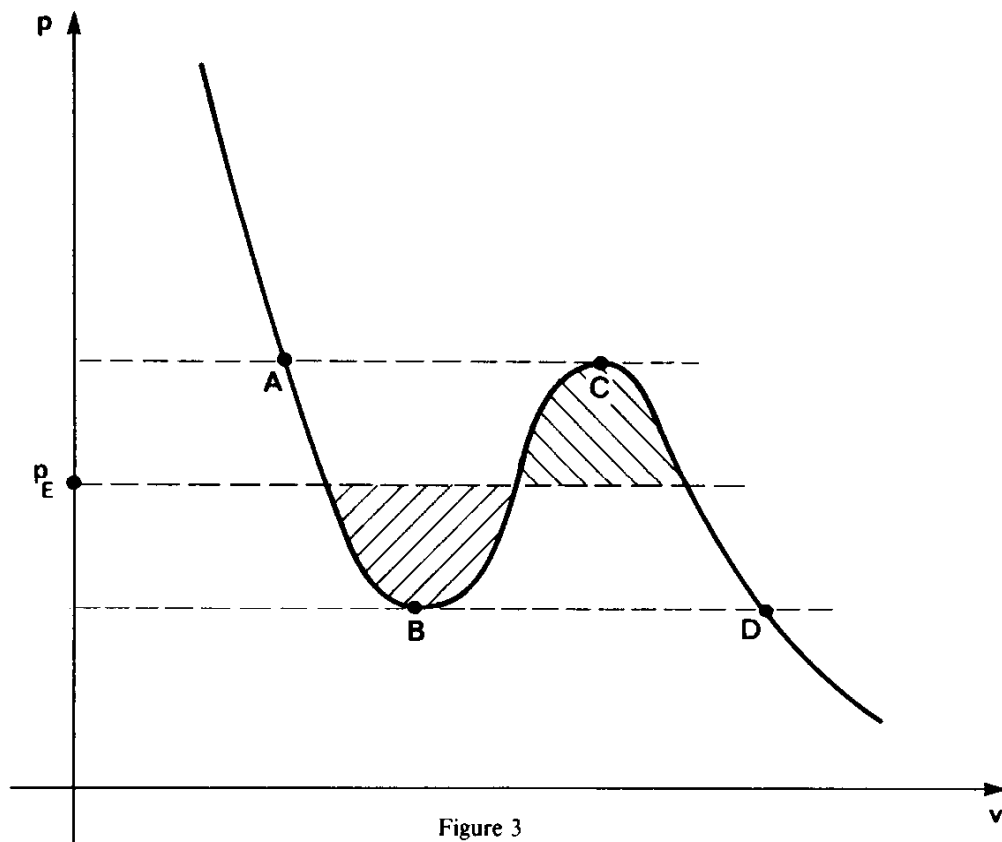


Figure 3

- Quelles parties de l'isotherme d'un fluide de Van der Waals représentent des états métastables ? Citer une application de tels états.
- 2.3.c. Que se passe-t-il pour les racines de l'équation  $p = f(V)$  lorsqu'on approche du point critique ? En déduire une caractérisation du point critique portant sur les dérivées première et seconde de  $p$  par rapport à  $V$  à  $T$  constante, et la valeur de la chaleur latente de vaporisation à la température critique si on admet conformément à l'expérience que  $\frac{dp_{vs}}{dT}$  est finie au point critique.

### 3. TRANSITIONS DE DEUXIÈME ESPÈCE : THÉORIE DE LANDAU ET EXPOSANTS CRITIQUES.

Dans toute cette partie, le système est un milieu aimanté décrit par son vecteur-aimantation  $\vec{M}$  et le champ magnétique  $\vec{H}$  (qu'on appelle aussi excitation magnétique) supposés parallèles.

Le travail élémentaire vaut  $\delta W = \mu_0 \cdot \vec{H} \cdot d\vec{M}$ . Les deux paramètres thermodynamiques décrivant l'état du système sont choisis l'un parmi le couple de variables conjuguées  $(T, S)$  et l'autre parmi le couple  $(H, M)$ .

On définit les grandeurs thermodynamiques suivantes :

- capacité calorifique à aimantation constante  $C_M = T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_M$  ;
- capacité calorifique à champ constant  $C_H = T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H$  ;
- susceptibilité isotherme  $\chi_T = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$  ;

dont on admettra qu'elles sont positives.

On s'intéresse à la transition paramagnétisme-ferromagnétisme comme modèle des transitions de deuxième espèce. L'aimantation  $M$  est nulle si  $T > T_c$ . Au voisinage de  $T_c$ , (c'est-à-dire pour  $|T - T_c| \ll T_c$ ), on se place dans le cadre de la théorie de Landau, c'est-à-dire qu'on développe l'énergie libre  $F$  en puissances de  $M$  jusqu'à l'ordre 4 en supposant l'absence des puissances impaires de  $M$  :

$$F(T, M) = F_0(T) + a \cdot (T - T_c) \cdot \frac{M^2}{2} + b \cdot \frac{M^4}{4}$$

où  $F_0(T)$  est l'énergie libre à aimantation  $M$  nulle et où  $a$  et  $b$  sont deux constantes positives. Dans toute cette question le symbole  $\propto$  signifie « proportionnel à ».

- 3.1. Décrire et interpréter brièvement l'expérience classique où un clou de fer évolue de manière périodique entre l'état paramagnétique et l'état ferromagnétique.
- 3.2. Montrer que  $dF = -SdT + \mu_0 H dM$ . En déduire l'équation d'état c'est-à-dire l'expression du champ magnétique  $H$  en fonction de  $M$ ,  $T$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $T_c$  et  $\mu_0$ .
- 3.3. En exploitant la condition  $\chi_T > 0$ , montrer que pour  $H = 0$ ,  $M(T > T_c) = 0$  et  $M(T < T_c) \propto (T_c - T)^{\beta'}$  ; déterminer l'exposant critique  $\beta'$  de la transition de phase.
- 3.4. Montrer que la capacité calorifique à aimantation constante  $C_M$  est continue à la température critique.
- 3.5. Déduire de l'expression de  $F$  celle de l'entropie  $S(T, M)$ . Lorsque le champ extérieur  $H$  est maintenu constant et nul, on a  $M = M(T)$  et on note  $S(T, M(T))$  l'entropie. Établir les expressions de la capacité calorifique  $C_H$  à champ extérieur  $H$  constant et nul pour  $T > T_c$  et pour  $T < T_c$  en fonction de  $a$ ,  $b$ ,  $T$  et  $\frac{d^2 F_0}{dT^2}$ .

En déduire que  $C_H$  subit une discontinuité finie à  $T_c$ . Plus généralement, pour une transition du deuxième ordre, on définit les exposants critiques  $\delta$  et  $\delta'$  par  $C_H(T < T_c) \propto (T_c - T)^{-\delta}$  et  $C_H(T > T_c) \propto (T - T_c)^{-\delta'}$ . On a donc ici  $\delta = \delta' = 0$ .

- 3.6. On note  $K$  la susceptibilité isotherme  $\chi_T$  prise pour  $H = 0$ . Montrer que  $K(T < T_c) \propto (T_c - T)^{-\gamma'}$  et  $K(T > T_c) \propto (T - T_c)^{-\gamma}$  et déterminer les exposants critiques  $\gamma$  et  $\gamma'$ .
- 3.7. On admet la relation  $C_H - C_M = -\mu_0 \cdot T \cdot \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \cdot \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M$ . De quelle relation de thermodynamique

des fluides est-ce l'analogue ? En déduire l'expression de  $C_H - C_M$  en fonction de  $\mu_0$ ,  $\chi_T$ ,  $\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$  et  $T$ .

En déduire l'inégalité de Rushbrooke :  $\delta' + 2\beta' + \gamma' \geq 2$ . Vérifier que pour les exposants obtenus dans le cas particulier de la théorie de Landau, l'inégalité de Rushbrooke devient une égalité.

- 3.8. Les exposants critiques obtenus dans le cadre de la théorie de Landau ne sont pas en accord avec l'expérience pour la plupart des transitions du deuxième ordre. Ginzburg a montré que la cause principale de l'échec est la divergence des fluctuations spatiales de l'aimantation au voisinage du point critique.

Citer une manifestation concrète des fluctuations importantes au voisinage du point critique d'une transition liquide-vapeur où l'analogue approximatif de l'aimantation est l'écart des masses volumiques des phases liquide et vapeur.

## 4. CONDENSATION DE BOSE.

- 4.1. Décrire brièvement quelques expériences spectaculaires illustrant les propriétés superfluides de l'hélium 4.

Dans la suite de cette partie, on étudie la condensation de Bose-Einstein que F. London a proposé comme interprétation de la transition fluide normal/superfluide de l'hélium 4.

L'hélium 4 est considéré comme un fluide quantique contenu dans un volume  $V$  et constitué de particules de spin nul et sans interactions entre elles. On note  $p$  la quantité de mouvement d'une particule,

$m$  sa masse et  $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$  son énergie. Les niveaux d'énergie accessibles sont quantifiés et notés  $\epsilon_0, \epsilon_1, \dots, \epsilon_i, \dots$ , et le niveau fondamental a une énergie  $\epsilon_0$  nulle.

On définit la fonction :

$$N(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique du système et  $T$  sa température. On rappelle qu'alors le nombre moyen  $N_i$  de particules occupant le niveau d'énergie  $\epsilon_i$  est égal à  $N(\epsilon_i)$ .

- 4.2. Montrer que nécessairement  $\mu$  est négatif et donner l'allure du graphe de  $N(\epsilon)$  pour  $\mu$  donné.

- 4.3. Justifier brièvement la possibilité de définir une densité d'états  $D(\epsilon)$  et son expression :

$$D(\epsilon) = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot V \cdot \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}}{4\pi^2}.$$

Écrire alors en utilisant les fonctions  $D(\epsilon)$  et  $N(\epsilon)$  l'intégrale permettant de calculer  $N$  connaissant  $\mu$ .

- 4.4. On admet que  $\mu$  est une fonction décroissante de la température. On donne l'intégrale :

$$I = \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{u} du}{\exp(u) - 1} = 2,315.$$

- En déduire que pour une densité  $\frac{N}{V}$  donnée, l'expression de  $N$  n'est valable que pour  $T > T_c$  où  $T_c$  est une température critique en dessous de laquelle le potentiel chimique devient nul.
- Donner l'expression de  $T_c$  en fonction de  $N, V, k_B, \hbar$  et  $I$ .

- 4.5. En réalité l'intégrale définissant  $N$  ne prend pas en compte les  $N_0$  particules dans l'état fondamental  $\epsilon_0$ .

Montrer que  $N_0 = N \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}\right).$

Que se passe-t-il alors lorsqu'on baisse la température progressivement ?

- 4.6. F. London a proposé le modèle suivant : pour  $T < T_c$ , l'hélium liquide est constitué d'une « composante » superfluide correspondant aux  $N_0$  atomes situés dans l'état fondamental et d'une « composante » normale correspondant aux  $N - N_0$  autres atomes (il ne s'agit pas de deux phases distinctes).

- La composante superfluide ne transporte pas d'entropie ; quel est le lien avec le modèle de la condensation de Bose ?
- Calculer dans le cadre du modèle précédent la température critique de la condensation de Bose pour l'hélium  $\text{He}^4$  liquide de masse molaire  $M = 4 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  et de masse volumique  $\rho = 146 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .
- Cette température critique ne correspond pas exactement à la température ( $T_t = 2,17 \text{ K}$ ) de la transition fluide normal/superfluide de l'hélium  $\text{He}^4$  et les exposants critiques obtenus pour une condensation de Bose ne sont pas non plus conformes à l'expérience. Que peut-on invoquer pour interpréter ces désaccords ?

**SESSION DE 1993**

**concours externe  
de recrutement de professeurs agrégés**

**section : sciences physiques**

option : physique

épreuve B : composition de chimie

**Durée : 4 heures**

*Deux feuilles de papier millimétré.*

*L'usage de calculatrice électronique de poche – y compris calculatrice programmable et alphanumérique – à fonctionnement autonome, non imprimante, est autorisé conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*

*Tout document interdit.*

*Les différentes parties de cette épreuve sont très largement indépendantes.*

Ce problème a pour objet d'étudier divers composés ayant comme point commun l'élément azote.

Dans la première partie, on s'intéressera à l'ammoniac, et plus particulièrement à sa synthèse industrielle. La seconde partie parlera des acides aminés et des protéines. La troisième conduira en chimie organique à la synthèse d'un médicament.

*Il est demandé aux candidats de bien rappeler le numéro des questions traitées*

*Données.*

Enthalpie molaire standard de formation de  $\text{NH}_3$  :  $-46,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Entropies molaires, en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  : de  $\text{N}_2$  : 191,5; de  $\text{H}_2$  : 130,6; de  $\text{NH}_3$  : 192,5.

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

On prendra  $2,3 \cdot \frac{RT}{F} = 0,059 \text{ V}$  à 298 K.

## PREMIÈRE PARTIE

### L'AMMONIAC

#### I. GÉNÉRALITÉS

1. Donner la configuration électronique de l'atome d'azote.
2.
  - a. Représenter la structure électronique de la molécule d'ammoniac (schéma de Lewis), ainsi que celle de l'acide nitrique.
  - b. Représenter la structure géométrique de la molécule d'ammoniac, et l'expliquer dans le cadre de la théorie VSEPR.
3. On dissout du gaz ammoniac dans l'eau.
  - a. Écrire l'équation-bilan de la dissolution.
  - b. Décrire quelle(s) expérience(s) vous pourriez montrer à des élèves, mettant en évidence les caractéristiques de la solution obtenue :
    - en utilisant un pHmètre ;
    - en utilisant un conductimètre ;
    - en utilisant des indicateurs colorés.
4. L'ammoniac est un produit industriel très important. Pouvez-vous citer les principales utilisations des 120 millions de tonnes fabriquées chaque année ?

## II. PRÉPARATION DU GAZ DE SYNTHÈSE

Un schéma de principe pour la fabrication d'ammoniac est représenté figure 1.

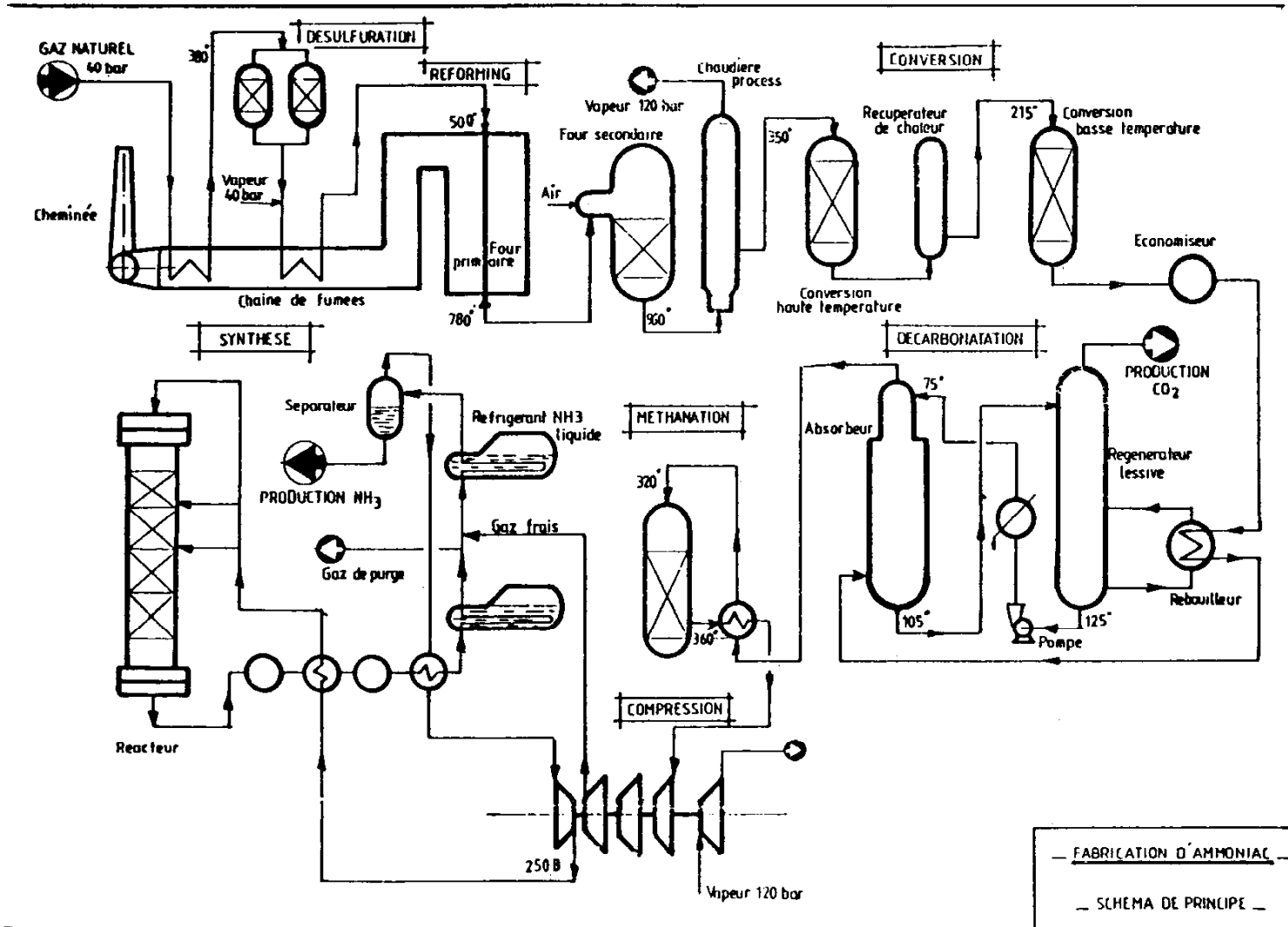


Figure 1

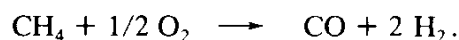
- Quelles sont les matières premières utilisées ?
- Étape de désulfuration.
  - Quel(s) produit(s) mélangé(s) au méthane nécessite(nt) cette désulfuration ?
  - Écrire une réaction possible de désulfuration, sachant que l'on utilise de l'oxyde de zinc.
- Étape de reformage.
  - Le reformage primaire a pour équation-bilan :
 
$$(1) \quad \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$$
 (tous les produits sont gazeux).

- α. Citer un catalyseur possible pour cette réaction ;
- β. La variation d'enthalpie libre standard pour cette réaction est  $\Delta G_1^0 = 206 - 0,214 T$  (en kJ).
  - Quelle est la température d'inversion ?
  - Indiquer quelles seraient les conditions de température, pression, rapport vapeur d'eau/méthane qui favoriseraient la formation de dihydrogène et de monoxyde de carbone.
- γ. En même temps que (1) peut se produire la réaction équilibrée :



pour laquelle  $\Delta G_2^0 = -41 + 0,04 T$  (en kJ). Quelles seraient les conditions de température et de pression pour défavoriser la réaction (2) ?

- δ. Déterminer, après l'avoir défini, le rendement de la réaction (1), en supposant que (2) n'a pas lieu, à la température  $T = 800^\circ\text{C}$ , sous une pression égale à 1 bar, et dans des proportions initiales stoechiométriques en vapeur d'eau et méthane.
- b. Le reformage secondaire a pour but de transformer le méthane résiduel en faisant une « post-combustion » à l'aide d'air.
  - α. Quel est l'intérêt d'utiliser de l'air ?
  - β. La postcombustion est une réaction totale :



On introduit l'air de telle façon que le dioxygène et le méthane non transformé soient dans les proportions stoechiométriques.

Sachant que tout le monoxyde de carbone sera transformé dans l'étape suivante par la réaction (2) considérée comme totale, quel doit être le rendement de la réaction (1) pour avoir diazote et dihydrogène dans les proportions stoechiométriques nécessaires à la synthèse de  $\text{NH}_3$  ?

(On supposera la vapeur d'eau en excès dans toutes les réactions.)

- c. L'évolution industrielle actuelle est de diminuer le rapport vapeur d'eau/méthane pour économiser l'énergie. Il y a alors risque de dépôts carbonés sur le catalyseur.
  - α. Pourquoi y a-t-il économie d'énergie ?
  - β. Quelle réaction explique le dépôt de carbone ?

#### 4. Étapes de conversion.

- a. Pourquoi faut-il refroidir le mélange issu de la postcombustion pour réaliser la réaction (2) ?
- b. Quelles sont les deux températures des étapes de conversion ? Laquelle a le meilleur rendement théorique ? Pourquoi n'utilise-t-on pas une seule conversion à cette température ?

#### 5. Étape de décarbonatation.

- a. Comment peut-on éliminer le dioxyde de carbone du mélange gazeux ?
- b. On utilise une solution aqueuse de carbonate de potassium.
  - α. Écrire la réaction qui a lieu dans l'absorbeur.
  - β. À quoi sert le régénérateur ?
  - γ. Décrire une expérience de cours mettant en évidence les réactions se produisant dans l'ensemble absorbeur-régénérateur.
  - δ. Quelles peuvent être les utilisations du dioxyde de carbone récupéré ? (Environ une tonne par tonne d'ammoniac en fin de synthèse).
- c. On peut aussi utiliser de l'éthanolamine. Donner la formule de ce produit et son nom « officiel ».

#### 6. Étape de méthanation.

Malgré leurs faibles pourcentages (environ 0,2 %) monoxyde et dioxyde de carbone doivent être éliminés.

- a. Pourquoi ces deux produits sont-ils des poisons du catalyseur de la synthèse ?
- b. Écrire les réactions de méthanation des deux oxydes. Quel est l'inconvénient de ces réactions ? Citer un catalyseur possible pour ces réactions.



## 7. Questions annexes.

Certaines usines créent le gaz de synthèse à partir non pas du gaz naturel mais du naphta obtenu lors de la distillation fractionnée des pétroles.

- a. Expliquer le principe de la distillation fractionnée (on pourra s'appuyer sur le diagramme isobare d'équilibre liquide-vapeur du mélange dioxygène-diazote de l'air).
- b. La distillation fractionnée des pétroles conduit-elle, comme pour le mélange binaire précédent, à la séparation totale des constituants ?
- c. Que contient le naphta ?
- d. Dans des conditions différentes d'une conversion en ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ), les mélanges naphta/vapeur d'eau peuvent conduire au vapocraquage.
  - $\alpha$ . Quelle différence essentielle existe-t-il entre conversion et vapocraquage ?
  - $\beta$ . À quoi sert le vapocraquage ?
  - $\gamma$ . Quelle est l'utilité de la vapeur d'eau lors du vapocraquage ?

## III. L'ÉTAPE DE SYNTHÈSE

### 1. Commenter les données de la synthèse :

- a. Température = 450 °C ;
- b. Pression = 200 bars ;
- c. Durée de passage sur catalyseur = 1 minute ;
- d. On ajoute au catalyseur en fer de l'oxyde de potassium et de l'oxyde d'aluminium ;
- e. Les proportions initiales sont voisines des proportions stœchiométriques et le rendement de la synthèse est d'environ 20 %.

### 2. Au cours de la réaction, à température et pression fixées, on a $n_1$ moles de diazote de potentiel chimique $\mu_1$ , $n_2$ moles de dihydrogène de potentiel chimique $\mu_2$ , $n_3$ moles d'ammoniac de potentiel chimique $\mu_3$ .

- a. Quelle est l'enthalpie libre  $G$  du mélange réactionnel ?
- b. Que représente l'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$  associée à la réaction ?
- c. Définir l'affinité chimique  $A$  du système.
- d. Trouver une relation entre  $A$ ,  $\Delta G^\circ$ , et les pressions partielles des trois gaz en présence dans le mélange.
- e. Que devient cette relation à l'équilibre ?
- f. En étudiant les variations de l'affinité chimique au voisinage de l'état d'équilibre, trouver le sens de déplacement de l'équilibre :
  - $\alpha$ . Lors d'une variation de température ;
  - $\beta$ . Lors d'une variation de pression ;
  - $\gamma$ . Lors de l'ajout d'un constituant (à température et pression constantes).

### 3. À partir d'un mélange d'une mole de diazote et de trois moles de dihydrogène, à 450 °C et sous 200 bars :

- a. Définir le degré d'avancement  $x$  de la réaction.
- b. Calculer la valeur de  $x$  lorsque l'équilibre est atteint.
- c. Donner l'allure du graphe  $G = f(x)$ .
- d. Calculer la variation d'enthalpie libre entre l'état initial et l'état d'équilibre.

4. a. Quelles sont les étapes fondamentales de la catalyse hétérogène ?  
 b. L'étape limitante est une chimisorption dissociative du diazote. Comment peut-on mettre expérimentalement en évidence son caractère dissociatif ?  
 c. Les résultats expérimentaux ont conduit à l'équation cinétique de Temkin et Pyshev :

$$v = k_1 P_{N_2} \left( \frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^n - k_2 \left( \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-n} \text{ avec } n \approx 0,75.$$

- α. Calculer la valeur du rapport  $\frac{k_1}{k_2}$  à 450 ° C.  
 β. Comment varie  $v$  en fonction de la pression totale ? Que pouvez-vous en conclure ?  
 γ. Comment varie  $v$  en fonction de la pression partielle en ammoniac ? Que pouvez-vous en conclure ?

## DEUXIÈME PARTIE

### PROTÉINES, PEPTIDES

#### I. GÉNÉRALITÉS

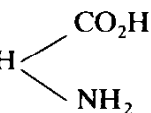
- Donner une définition ou une illustration des termes suivants :
  - α amino-acides ;
  - amino-acides essentiels ;
  - configuration L des amino-acides, projection de Fisher ;
  - protéine.
- L'alanine est l'acide α aminé le plus simple portant un carbone asymétrique.
  - Écrire la structure spatiale de la D-alanine.
  - Indiquer le classement des groupes attachés au carbone chiral selon la classification Cahn Ingold Prelog et donner la configuration absolue de cet amino-acide.
  - Peut-on lui attribuer le caractère dextrogyre ?
- Les acides aminés sont des solides blancs cristallisés, leurs points de fusion sont assez élevés : interpréter ces données en les comparant à celles afférentes à l'acide carboxylique et à l'amine homologues de l'acide.

#### II. ACIDOBASICITÉ

- En solution aqueuse, l'alanine participe à deux couples acide-base ; les  $pK_a$  sont 2,3 et 9,9.
  - Écrire les deux couples en justifiant le choix de leur  $pK_a$ .
  - Établir quelles sont les formes prépondérantes de l'alanine en fonction du pH.
- Quand une espèce G peut exister sous plusieurs formes en solution, on définit la charge apparente  $q$  par la relation :

$$q = \frac{\sum_i z_i [G^{z_i}]}{\sum_i [G^{z_i}]}$$

L'espèce G considérée est la glycine,  $H_2NCH_2COOH$ , présente sous les formes  $GH_2^+$ ,  $GH^\pm$ ,  $G^-$ , de  $pK_a$  2,4 et 9,7.

- a. Étudier les variations de la charge apparente en fonction du pH, on précisera les valeurs de  $q$  pour  $\text{pH} = 0,4, 2,4, 3,4, 4,4, 7,7, 8,7, 9,7, 11,7$  et on donnera l'allure du graphe  $q = f(\text{pH})$ .
- b. Commenter la composition d'une solution de glycine au pH de charge nulle.
3. a. Quel est le pH d'une solution aqueuse  $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  de glycine ?
- b. Quel est le pH d'une solution aqueuse contenant un mélange équimolaire ( $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) d'acide chlorhydrique et de glycine ? Cette solution sera notée A.
- c. Quel est le pH de la solution obtenue en mélangeant 100 ml de chacune des solutions précédentes ?
- d. Donner l'allure de la courbe de dosage de 100 ml de la solution A par une solution de soude molaire. On précisera les pH de certains points intéressants.
4. L'acide glutamique est un acide aminé de formule  $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}$  

Les variations de sa charge apparente sont données par la figure 2.

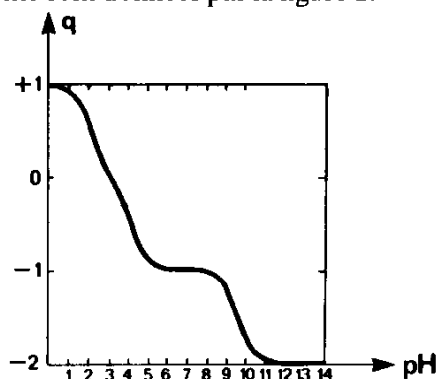


Figure 2

- a. En déduire les  $\text{pK}_a$  des divers couples acide/base présents dans cet acide aminé. (On pourra représenter les diverses formes de l'acide glutamique par  $\text{GIH}_3^+$ ,  $\text{GIH}_2^+$ ,  $\text{GIH}^-$  et  $\text{GI}^{2-}$ ).
- b. Quelle serait l'allure de la courbe de dosage d'un mélange A' semblable à A, en remplaçant la glycine par l'acide glutamique ?
5. Indiquer les modalités de mise en œuvre d'une méthode importante de séparation des acides aminés, basée sur la migration dans un champ électrique à pH contrôlé.

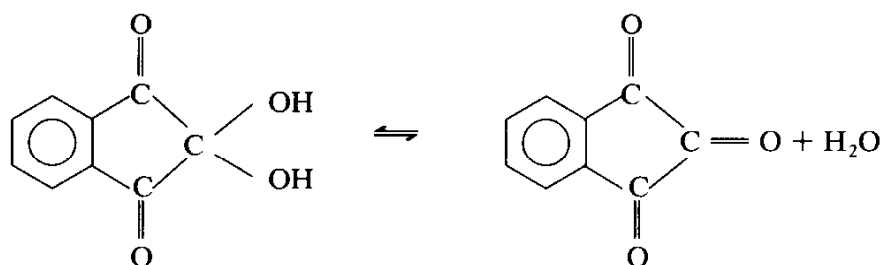
### III. COMPLEXATION

Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  forment avec la forme anionique  $\text{G}^-$  de la glycine deux ions complexes notés  $\text{CuG}^+$  et  $\text{CuG}_2$  dont les  $\text{pK}$  de dissociation successifs sont respectivement  $\text{pK}_1 = 8,3$  et  $\text{pK}_2 = 6,9$ .

- a. Donner la structure spatiale de  $\text{CuG}_2$  ; quelle théorie permet de l'expliquer ?
- b. Écrire l'équilibre de « dismutation » du complexe intermédiaire  $\text{CuG}^+$  et calculer la constante de cet équilibre.
- c. Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans les solutions obtenues lors du mélange de :
- α. 0,1 mole de  $\text{Cu}^{2+}$  et 0,1 mole de  $\text{G}^-$  ;
  - β. 0,1 mole de  $\text{Cu}^{2+}$  et 0,2 mole de  $\text{G}^-$ ,
- (le volume des solutions obtenues étant de 1 litre).

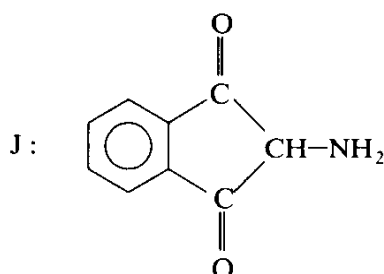
## IV. RÉACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

1. Proposer une synthèse de l'alanine à partir de l'acide propanoïque. On détaillera le mécanisme des stades réactionnels utilisés.
2. Un test analytique important des acides aminés est réalisé avec une tricétone, en plusieurs étapes :
  - a. La première est représentée par l'équilibre :



Dégager les éléments structuraux favorables à l'une ou l'autre des formes. Citer au moins un dérivé carbonyle dont l'hydrate est très prédominant.

- b. Ensuite la tricétone réagit avec l'acide aminé pour donner une imine I. Écrire sa formule.
- c. Puis cette imine se décarboxyle et s'hydrolyse pour donner J.



Justifier le produit obtenu.

- d. J réagit sur la tricétone de départ pour donner S. Donner la formule de S, écrire sa forme tautomère ; quelle particularité présente cette forme ?
3. a. Définir les concepts de :
    - α. liaison peptidique ;
    - β. peptides ;
    - γ. dipeptides ;
    - δ. structure primaire des peptides.
  - b. Quelle est la géométrie de la liaison peptidique ?  
Le vocable de « liaison peptidique » est-il approprié ?
  - c. Écrire la formule développée de l'alanylalanine et de la glycylalanyl glycine.
  - d. L'hydrolyse permet-elle de distinguer l'alanyl glycine de la glycylalanine ?
  - e. Écrire l'équation-bilan de la réaction entre un acide aminé et le 2,4-dinitro fluorobenzène. Quel est l'intérêt de cette réaction ?
  - f. Définir les concepts d'activation et de protection, et expliquer brièvement leur utilisation lors de la synthèse de protéines.
  - g. Que recouvrent les notions de structure tertiaire et quaternaire des protéines ?

## TROISIÈME PARTIE

### SYNTHÈSE D'UN MÉDICAMENT

#### I

On se propose de réaliser la synthèse du 4-amino benzoate d'éthyle, composé utilisé comme anesthésique local d'usage externe appelé anesthésine ou benzocaïne.

1. On réalise la nitration du toluène.
  - a. Préciser les modalités opératoires.
  - b. Détailler le mécanisme réactionnel.
  - c. Étudier les effets d'orientation.
  - d. Quels produits parasites polynitrés risque-t-on de former ?  
Commenter ce résultat.
2. On a isolé le 4-nitrotoluène, solide à température ordinaire et on souhaite le transformer en 4-aminotoluène.
  - a. Quel type de réaction doit-on mettre en œuvre ?
  - b. Le réactif utilisé est l'étain dans un milieu contenant de l'acide chlorhydrique fortement concentré. Écrire l'équation-bilan de la première phase de la réaction sachant qu'il existe un ion complexe  $\text{SnCl}_6^{2-}$  (qui en milieu basique se transforme en ion  $\text{SnO}_3^{2-}$ ).
  - c. Lorsque l'addition progressive d'un excès d'acide chlorhydrique concentré a été opérée dans le réacteur contenant la grenaille d'étain et le 4-nitrotoluène, on ajoute, en refroidissant, une quantité suffisante de soude concentrée pour que le pH indique un milieu nettement basique.
    - α. Quel est l'objet de cette addition ?
    - β. Écrire l'équation-bilan de cette seconde phase de la réaction.
  - d. On sépare le 4-aminotoluène par entraînement à la vapeur.
    - α. Faire un schéma du montage expérimental utilisé.
    - β. On peut vérifier la pureté du 4-aminotoluène par chromatographie sur couche mince. La technique de révélation consiste à pulvériser sur la plaque dans un premier temps une solution de nitrite de sodium dans l'acide chlorhydrique puis, dans un second temps, après séchage, une solution de 1-naphtol.  
Indiquer la suite des réactions chimiques qui se produisent sur la plaque.
3. Préparation de l'acide 4-nitrobenzoïque.
  - a. Quel type de réaction doit-on mettre en œuvre au départ du 4-nitrotoluène ?
  - b. Le réactif utilisé est le dichromate de sodium en milieu acide sulfurique. Écrire l'équation-bilan de la réaction sachant que le chrome passe sous la forme de sulfate de chrome III.
  - c. Pourquoi ne tente-t-on pas de préparer l'acide 4-nitrobenzoïque par nitration de l'acide benzoïque ?
  - d. À la fin de la réaction, on observe une prise en masse du milieu réactionnel ; on verse cette masse sur de l'eau glacée et on filtre sur büchner. Faire un schéma du dispositif de filtration.
  - e. On lave à l'eau froide. On transvase ensuite le solide dans un bécher et on le disperse par agitation dans une solution à 5 % d'acide sulfurique. Quel est le but de ce traitement ?
  - f. On filtre à nouveau et on disperse cette fois le solide résiduel dans une solution de soude à 5 %. Quel est le composé qui passe en solution et quelle est la nature du résidu insoluble ?
  - g. La solution est filtrée, et le filtrat est additionné d'acide sulfurique froid. On recristallise ensuite dans l'éthanol à 95 % le solide apparue. Détailler la technique dite de « recristallisation ». Quel appareil sert à identifier le point de fusion du produit de synthèse ?

## 4. Préparation du 4-nitrobenzoate d'éthyle.

On introduit dans un réacteur de 250 cm<sup>3</sup>, 6,8 g d'acide 4-nitrobenzoïque et 47 g d'éthanol absolu puis on y verse lentement, sous agitation, 8 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré et on chauffe à reflux pendant deux heures.

- Faire le schéma d'un montage dit de « chauffage à reflux ».
- Écrire l'équation-bilan de la réaction.
- Quel(s) rôle(s) tient l'acide sulfurique ?
- Indiquer le mécanisme de la réaction.
- Qu'est-ce que l'éthanol absolu ? Détailler un mode d'obtention.
- On poursuit la technique opératoire en refroidissant à température ambiante et en transvasant le contenu du réacteur sur 100 cm<sup>3</sup> de soude à 10 % mélangée à de la glace broyée. Le précipité est séparé par filtration. Quel composé précipiterait si on acidifiait le filtrat ?

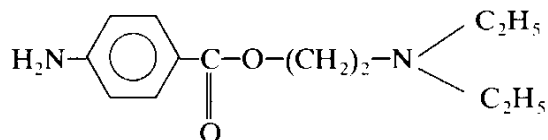
## 5. Préparation du 4-aminobenzoate d'éthyle.

- Peut-on utiliser la méthode classique de réduction des dérivés nitrés aromatiques pour passer du produit précédent au 4-aminobenzoate d'éthyle ? Justifier votre réponse.
- On introduit en fait 5,0 g de 4-nitrobenzoate d'éthyle dans un réacteur de 250 cm<sup>3</sup> et on y ajoute une solution de 2,0 g de chlorure de calcium dans 25 cm<sup>3</sup> d'eau étendue de 110 cm<sup>3</sup> d'éthanol à 95%. On transvase dans le réacteur 50 g de zinc en poudre ; on chauffe à reflux deux heures. Après refroidissement, on filtre sur Büchner et on lave à l'éthoxyéthane (éther). Le filtrat est transvasé dans une ampoule à décanter, on y ajoute 300 cm<sup>3</sup> d'eau saturée de chlorure de sodium. On recueille la couche organique et on procède à des extractions complémentaires de la phase aqueuse. On réunit les phases organiques et on leur ajoute un excès de sulfate de magnésium anhydre. On filtre et on chasse les solvants par évaporation, on obtient un résidu huileux sur lequel on verse, à chaud, de l'eau en agitant pour provoquer la cristallisation.
  - Faire le schéma d'une ampoule à décanter.
  - Quel est le rôle de l'ajout de la solution saturée de chlorure de sodium ?
  - Expliquer la technique d'extractions successives ; on définira le coefficient de partage.
  - À quoi sert le sulfate de magnésium anhydre ?
- Quelles séquences réactionnelles peut-on prévoir pour obtenir le 4-aminobenzoate d'éthyle à partir du 4-aminotoluène ?

Quelles précautions doit-on envisager ?

## II

On veut préparer un composé très semblable à la benzocaïne, la novocaïne (ou procaine) :



en mettant en œuvre la séquence réactionnelle décrite ci-dessous.

- On prépare l'amine A de formule brute C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N par action de l'ammoniac sur l'iodoéthane.
  - Quelles espèces contiennent le milieu réactionnel en fin de réaction ?
  - Écrire les équations des réactions successives.
  - Détailler le mécanisme de la première.

2. On prépare le réactif B par action de l'acide hypochloreux sur l'éthène. Écrire l'équation-bilan de la réaction.
3. On fait réagir l'amine A (isolée des autres espèces obtenues au 1.) sur le réactif B. On obtient le composé C. Identifier C.
4. On prépare le réactif D par action du chlorométhane sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium anhydre.
  - a. Écrire l'équation-bilan.
  - b. Donner le mécanisme de la réaction.
5. On réalise la nitration de D et on isole l'isomère para E. Après oxydation de E par le dichromate de sodium, on fait réagir le chlorure de thionyle. On obtient F. Écrire les équations-bilan du passage  $E \rightarrow F$ .
6. En milieu basique, on réalise la réaction  $C + F \rightarrow G$ . Identifier G.
7. Quelle opération doit-on réaliser pour terminer la synthèse de la novocaïne ? Quelle précaution doit-on prendre ?
8.
  - a. Dans la molécule de novocaïne, on peut distinguer trois parties : un centre lipophile, un centre hydrophile et un groupe de liaison. Les identifier.
  - b. Le mécanisme de fixation sur le récepteur de la fibre nerveuse fait intervenir simultanément une interaction dipôle-dipôle et une interaction ion-ion. Donner un modèle explicatif de l'association récepteur-novocaïne.
  - c. Quel serait l'intérêt de substituer le noyau benzénique par des groupes électrodonneurs ?

**SESSION DE 1993****concours externe  
de recrutement de professeurs agrégés****section : sciences physiques**

option : physique

épreuve C  
problème de physique**Durée : 6 heures**

*L'usage de calculatrices électroniques de poche — y compris calculatrices programmables et alphanumériques — à fonctionnement autonome, non imprimantes, est autorisé conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*

*Tout document interdit.*

*Cette épreuve comporte quatre parties très largement indépendantes. Cependant, la résolution des questions nécessite la lecture de l'ensemble de l'énoncé qui les précède.*

*Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*



## GRAINS INTERSTELLAIRES

Ce problème aborde quelques phénomènes concernant les grains de matière solide rencontrés dans l'espace interstellaire de notre Galaxie (graphite ou glace sont des constituants possibles pour ces « poussières interstellaires »). On s'intéressera tout d'abord à l'interaction d'un grain avec le rayonnement visible ou ultra-violet émis par les étoiles (Première partie) : ce sont les conséquences observables de ce phénomène qui ont permis de mettre en évidence l'existence des grains, vers 1930. Les photons absorbés ont pour effet de porter les poussières à une température non nulle d'où l'émission d'un rayonnement thermique (situé dans le domaine infrarouge) dont les caractéristiques sont étudiées dans la deuxième partie. L'observation de ce rayonnement a été réalisée pour la première fois en 1969 par Hoffmann et Frederick dans la direction du centre galactique ; c'est maintenant devenu un moyen classique d'étude du milieu interstellaire. Le cas particulier des très petits grains est envisagé dans la troisième partie. Enfin, pour décrire le chauffage des poussières situées dans les régions internes de nuages partiellement opaques, il est nécessaire de modéliser la pénétration du rayonnement sous l'effet des diffusions multiples : une approche simplifiée de cette question est proposée dans la quatrième partie.

## DONNÉES

*Valeurs numériques de constantes :*

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

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

Constante de Boltzmann :  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

*On donne également les relations :*

$$\text{div}(a \vec{A}) = \overrightarrow{\text{grad}} a \cdot \vec{A} + a \text{div} \vec{A}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}(a \vec{A}) = \overrightarrow{\text{grad}} a \wedge \vec{A} + a \overrightarrow{\text{rot}} \vec{A}$$

dans lesquelles  $a$  désigne un champ scalaire,  $\vec{A}$  un champ vectoriel, et  $\wedge$  le produit vectoriel, ainsi que l'expression du gradient, de la divergence et du rotationnel dans le système de coordonnées sphériques habituel  $(r, \theta, \varphi)$

$$\overrightarrow{\text{grad}}(a) = \frac{\partial a}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial a}{\partial \theta} \vec{u}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial a}{\partial \varphi} \vec{u}_\varphi,$$

$$\text{div}(\vec{A}) = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[ \frac{\partial (r^2 \sin \theta A_r)}{\partial r} + \frac{\partial (r \sin \theta A_\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial (r A_\varphi)}{\partial \varphi} \right]$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{A}) = \frac{\vec{u}_r}{r^2 \sin \theta} \left[ \frac{\partial (r \sin \theta A_\varphi)}{\partial \theta} - \frac{\partial (r A_\theta)}{\partial \varphi} \right] + \frac{\vec{u}_\theta}{r \sin \theta} \left[ \frac{\partial (A_r)}{\partial \varphi} - \frac{\partial (r \sin \theta A_\varphi)}{\partial r} \right] + \frac{\vec{u}_\varphi}{r} \left[ \frac{\partial (r A_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial (A_r)}{\partial \theta} \right]$$

où  $A_r$ ,  $A_\theta$  et  $A_\varphi$  sont les composantes de  $\vec{A}$  dans la base  $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_\varphi)$  : se reporter éventuellement à la figure 1).

La notation  $\exp(x)$  désigne la fonction exponentielle de la variable  $x$ . Pour simplifier, elle est parfois remplacée par  $e^x$ . On note  $i$  le nombre complexe tel que  $i^2 = -1$ .

## I. PREMIÈRE PARTIE

### INTERACTIONS GRAINS-LUMIÈRE

Dans toute la suite, on ne considèrera, pour des raisons de simplicité, que des grains homogènes de forme sphérique ; on désignera leur rayon par  $a$  et la densité volumique du matériau qui les constitue par  $\rho$ . Dans le milieu interstellaire,  $a$  est typiquement de l'ordre de 0,01 à 0,1  $\mu\text{m}$ . Les photons peuvent être soit absorbés soit diffusés (sans changement de fréquence). La section efficace d'*absorption*,  $\sigma_a$ , est définie par la relation :

$$(d\phi)_a = -\phi n_g \sigma_a d\ell$$

où  $\phi$  est la puissance transportée à travers l'unité de surface par un faisceau unidirectionnel ( $\phi$  est un courant d'énergie qu'on appellera conventionnellement « flux » dans la suite),  $(d\phi)_a$  la variation de  $\phi$  due à l'absorption le long d'un élément de longueur  $d\ell$  et  $n_g$  le nombre de grains par unité de volume. La variation de flux due aux photons prélevés au faisceau incident et redistribués dans d'autres directions conduit à définir de la même manière la section efficace de *diffusion*,  $\sigma_d$ . Enfin, à l'ensemble de ces deux processus élémentaires d'interaction qui chacun tendent à atténuer le flux incident, on associe une section efficace d'*extinction*,  $\sigma_e$ , donnée par :

$$\sigma_e = \sigma_a + \sigma_d.$$

On définit également une efficacité d'absorption, de diffusion ou d'extinction comme le rapport de ces grandeurs à la section efficace géométrique  $\pi a^2$ , soit par exemple :

$$Q_a = \frac{\sigma_a}{\pi a^2}.$$

$Q_a$  et  $Q_d$  dépendent de la longueur d'onde du rayonnement incident, de  $a$  et de la nature du matériau. On introduit enfin l'épaisseur optique ou plus simplement opacité :

$$\tau = \sigma_e n_g \ell = K_e \ell$$

où  $\ell$  est la longueur traversée et  $K_e$  le coefficient d'extinction (de même  $K_a = \sigma_a n_g$  et  $K_d = \sigma_d n_g$ ) ainsi que l'albédo  $\omega$  :

$$\omega = \frac{\sigma_d}{\sigma_e} = \frac{Q_d}{Q_e}.$$

Le matériau constituant le grain est homogène et isotrope ; on le caractérisera par sa susceptibilité électrique  $\chi$  définie par :

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E}$$

où  $\vec{P}$  est le vecteur polarisation,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $\vec{E}$  le champ électrique macroscopique dans la matière.

On rappelle que la permittivité relative  $\epsilon_r$  et l'indice  $m$  du matériau sont reliés à  $\chi$  par :

$$\chi = \epsilon_r - 1 \quad \text{et} \quad m^2 = \epsilon_r.$$

I.1. Le grain sphérique est plongé dans un champ extérieur uniforme  $\vec{E}_0$ . On cherche à déterminer le moment dipolaire  $\vec{p}$  qu'il acquiert c'est-à-dire sa polarisabilité  $\alpha$  telle que :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_0.$$

On se propose d'abord de calculer le champ créé en tout point  $M$  de l'espace par une sphère diélectrique (S) centrée en  $O$  et portant une polarisation uniforme  $\vec{P}$  parallèle à l'axe  $Oz$  d'un repère orthonormé  $Oxyz$  (fig. 1).

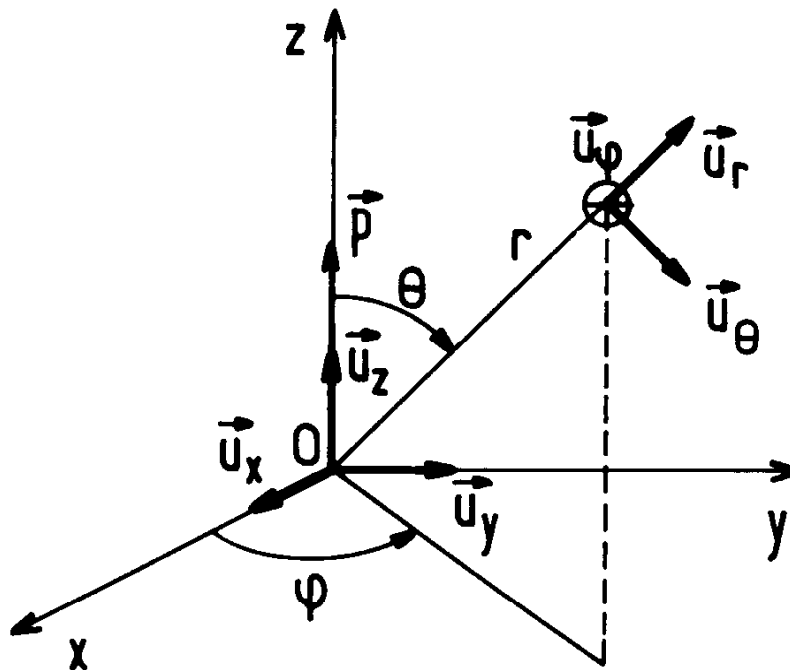


Figure 1

- a. Écrire l'expression du potentiel électrostatique engendré par un dipôle unique.
- b. En déduire l'expression du potentiel  $V(M)$  créé par la sphère (S) sous la forme d'une intégrale de volume sur (S).
- c. En utilisant les résultats relatifs au champ électrique créé par une sphère uniformément chargée en volume, exprimer  $V(M)$  à l'extérieur et à l'intérieur de (S).
- d. Montrer ainsi qu'à l'extérieur de (S), le champ est celui d'un dipôle unique de moment  $\vec{p} = v \vec{P}$ ,  $v$  désignant le volume du grain, et qu'à l'intérieur il vaut :

$$\vec{E}_i = - \frac{\vec{P}}{3 \epsilon_0}.$$

- I.2. a. Le grain étant plongé dans le champ  $\vec{E}_0$ , on admettra dans un premier temps que la polarisation  $\vec{P}$  induite est uniforme et on exprimera le champ dans la sphère en fonction de  $\vec{E}_0$ .

En déduire la valeur de  $\vec{P}$  :

$$\vec{P} = \frac{\chi}{1 + \frac{\chi}{3}} \epsilon_0 \vec{E}_0.$$

Justifier *a posteriori* la cohérence de cette solution.

- b. Donner l'expression du moment dipolaire  $\vec{p}$  porté par le grain en fonction de  $\epsilon_r$  ou de l'indice  $m$ .

- I.3. Sous l'effet d'un champ électromagnétique incident, que l'on supposera sinusoïdal de pulsion  $\omega$ , le grain acquiert un moment dipolaire variable qu'on écrira en notation complexe :

$$\vec{p}(t) = p_0 e^{i\omega t} \vec{u}_z$$

dans un repère orthonormé  $Oxyz$  de vecteurs unitaires  $\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$  (dans les questions suivantes,  $p_0$  pourra ne pas être réel ; on posera alors  $p_0 = |p_0| e^{i\varphi}$ ). On cherche à déterminer le champ rayonné par ce dipôle placé en O en tout point M de l'espace repéré par ses coordonnées sphériques habituelles  $(r, \theta, \varphi)$ . Dans ce qui suit, seul nous intéresse le champ rayonné à grande distance : on ne conservera donc que les termes d'ordre le plus faible en  $\frac{1}{r}$  (approximation dipolaire). Les grandeurs  $\vec{E}, \vec{A}, \vec{B}$  et  $V$  seront prises en notation complexe comme  $\vec{p}(t)$ .

- a. En utilisant l'expression donnant le potentiel vecteur retardé, soit :

$$\text{Re}(\vec{A}(\mathbf{M}, t)) = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \frac{q_i \vec{v}_i \left(t - \frac{r_i}{c}\right)}{r_i}$$

créé par des charges ponctuelles  $q_i$  de vitesse  $\vec{v}_i$  et situées aux distances  $r_i$  du point M à l'instant  $t$ , relier le potentiel vecteur à l'instant  $t$ ,  $\vec{A}(\mathbf{M}, t)$  à  $\frac{d}{dt} \left[ \vec{p} \left(t - \frac{r}{c}\right) \right]$ .

- b. Pour obtenir le potentiel scalaire V, on utilisera la condition de jauge de Lorentz :

$$\text{div}(\vec{A}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial V}{\partial t} = 0.$$

- c. En déduire l'expression de  $\vec{B}$  dans la base  $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_\varphi)$  (fig. 1), soit :

$$\vec{B} = -\frac{\mu_0 \omega^2}{4\pi r c} p_0 \exp \left[ i \omega \left( t - \frac{r}{c} \right) \right] \sin \theta \vec{u}_\varphi.$$

- d. De même, établir l'expression du champ  $\vec{E}$  :

$$\vec{E} = -\frac{\mu_0 \omega^2}{4\pi r} p_0 \exp \left[ i \omega \left( t - \frac{r}{c} \right) \right] \sin \theta \vec{u}_\theta.$$

- e. Montrer que l'onde électromagnétique rayonnée possède localement la structure d'une onde plane dont on précisera le vecteur d'onde.
- f. Écrire l'expression des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  en notation réelle ( $\text{Re}(\vec{E})$  et  $\text{Re}(\vec{B})$ ); en déduire la valeur moyenne temporelle du vecteur de Poynting  $\vec{S}$ .
- g. Montrer à partir de l'expression précédente que la puissance totale moyenne rayonnée dans toutes les directions s'écrit :

$$\frac{dW}{dt} = \frac{\omega^4}{12\pi \epsilon_0 c^3} |p_0|^2.$$

- I.4. On considère une onde plane électromagnétique de pulsation  $\omega$ , de longueur d'onde dans le vide  $\lambda$ , se propageant le long de l'axe  $Ox$  et polarisée rectilignement le long de  $Oz$ . Le champ électrique s'écrit, en notation complexe :

$$\vec{E} = E_0 \exp \left[ i \omega \left( t - \frac{x}{c} \right) \right] \vec{u}_z.$$

Dans la limite où  $\lambda \gg a$ , limite dite de Rayleigh, on admettra que l'interaction entre cette onde incidente et un grain de poussière interstellaire supposé placé en O peut être correctement décrite en remplaçant le grain par un dipôle élémentaire dont le moment  $\vec{p}$  a la valeur calculée au I.2.b.

Noter que  $\epsilon_r$  (ou  $\chi$  et par suite  $m$ ) comporte éventuellement une partie imaginaire non nulle.

- a. Exprimer le flux de puissance  $\Phi_i$  (par unité de surface) transporté par l'onde incidente ci-dessus.
- b. En identifiant le rayonnement étudié au I.3. au rayonnement diffusé, montrer, à partir des résultats précédents, que l'efficacité de diffusion,  $Q_d$ , a pour expression ( $|\cdot|$  désignant le module) :

$$Q_d = \frac{8}{3} \left( \frac{2\pi a}{\lambda} \right)^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2.$$

- c. *Application numérique* : calculer  $Q_d$  pour un grain de glace de rayon  $a = 0,01 \mu\text{m}$ , à la longueur d'onde  $\lambda = 10 \mu\text{m}$  pour laquelle l'indice vaut  $m = m' - im'' = 1,33 - 0,05 i$ .

I.5. On écrit la polarisabilité  $\alpha$  sous la forme :

$$\alpha = \alpha' - i \alpha''.$$

- a. À quel phénomène correspond la propriété  $\alpha'' \neq 0$  ?
- b. Exprimer en revenant à des notations réelles pour  $\vec{p}$  et  $\vec{E}$ , la puissance élémentaire moyenne fournie par le champ au dipôle.
- c. Établir que l'efficacité d'absorption a pour expression :

$$Q_a = -4 \left( \frac{2 \pi a}{\lambda} \right) \text{Im} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right),$$

Im désignant la partie imaginaire.

- d. En déduire que si  $m''$  n'est pas nul, l'extinction à grande longueur d'onde est dominée par le phénomène d'absorption. Montrer que le coefficient d'extinction  $K_e$  et donc l'opacité sont alors proportionnels au volume total des grains.
- e. *Application* : calculer  $Q_a$  dans les conditions du I.4.c. Conclure.

## II. DEUXIÈME PARTIE

### ÉQUILIBRE THERMIQUE ET RAYONNEMENT DES GRAINS

Du fait qu'ils absorbent les photons ambiants, les grains sont portés à une température  $T$  non nulle (typiquement 10 à 30 K suivant le champ de rayonnement local) et émettent un rayonnement thermique. Le spectre de ce dernier est celui d'un corps noir, à ceci près que l'émissivité est notablement inférieure à 1 et varie avec la longueur d'onde. La loi de Kirchhoff nous indique que cette émissivité n'est autre que l'efficacité  $Q_a$  introduite précédemment. La puissance rayonnée par un grain entre les longueurs d'onde  $\lambda$  et  $\lambda + d\lambda$  s'écrit donc :

$$\frac{dP}{d\lambda}(a, \lambda, T) d\lambda = 4 \pi a^2 Q_a(a, \lambda) \pi B_\lambda(\lambda, T) d\lambda$$

où  $\pi B_\lambda(\lambda, T)$  est la fonction de Planck habituelle désignant la puissance rayonnée par l'unité de surface d'un corps noir dans un intervalle de longueur d'onde unité :

$$\pi B_\lambda(\lambda, T) = \frac{2 \pi h c^2}{\lambda^5 \left( \exp \left( \frac{hc}{\lambda k_B T} \right) - 1 \right)}.$$

- II.1. a. Donner l'ordre de grandeur des longueurs d'ondes auxquelles l'essentiel de l'énergie est émis en admettant, dans un premier temps, que  $Q_a \approx 1$ . En déduire que, pour  $a \leq 1 \mu\text{m}$ , l'expression obtenue pour  $Q_a$  au I.5.c. s'applique.
- b. Plus précisément, on supposera que la variation d'indice du matériau avec  $\lambda$  est telle que la relation du I.5.c. prend la forme :

$$Q_a(a, \lambda) = \frac{2 \pi a}{\lambda} q_0 \lambda^{-\beta}$$

où  $q_0$  et  $\beta$  sont des constantes. Dans cette relation, l'exposant  $\beta$  décrit la variation de  $Q_a$  liée au comportement du matériau vis-à-vis de la fréquence de l'onde (les effets liés à la taille du grain étant

pris en compte dans le facteur en  $\frac{a}{\lambda}$ ). Lorsque  $\beta > -1$ ,  $Q_a$  est une fonction monotone décroissante de  $\lambda$ . Pour  $a$  fixé, quand  $\lambda$  décroît et atteint la valeur  $\lambda_1$  telle que :

$$\lambda_1^{(\beta+1)} = 2 \pi a q_0,$$

$Q_a$  prend une valeur quasiment constante proche de l'unité : on supposera alors pour simplifier que  $Q_a(\lambda < \lambda_1) = 1$ .

On rappelle que pour un spectre de corps noir ( $Q_a = 1$  quel que soit  $\lambda$ ), la longueur d'onde  $\lambda_m$  à laquelle  $B_\lambda$  atteint son maximum est donnée par la loi de Wien :

$$\lambda_m T = 2880 \mu\text{m} \cdot \text{K}.$$

Donner la forme modifiée que prend cette loi pour le spectre du rayonnement émis par les grains lorsque  $\beta = 0$  et  $1$  ; on admettra qu'on se trouve toujours dans le régime où  $\lambda > \lambda_1$ . Il sera commode

d'introduire la variable sans dimension  $u = \frac{hc}{\lambda k_B T}$  ainsi que la fonction  $g$  définie par :

$$g(u) = \frac{u}{1 - \exp(-u)}.$$

Retrouver par la même occasion la loi de Wien. Dans cette question une précision relative de l'ordre de 1 % est suffisante.

- c. Montrer que, dans les conditions du II.1.b., la puissance totale émise par un grain prend la forme :

$$P(a, T) = \frac{4}{3} \pi a^3 T^{(5+\beta)} C(\beta)$$

où  $C$  est une constante (dépendant du paramètre  $\beta$ ) que l'on explicitera. On introduira la fonction  $f(n)$  suivante :

$$f(n) = \int_0^\infty \frac{u^n}{e^u - 1} du = n! \zeta(n+1),$$

où  $\zeta(n)$  est la fonction dzéta de Riemann :

$$\zeta(n) = \sum_{p=1}^\infty \frac{1}{p^n} \quad (\text{pour } n > 1),$$

qui vaut respectivement 1,0823, 1,0369 et 1,0173 lorsque  $n = 4, 5$  et  $6$ .

- II.2. On considère un nuage sphérique de rayon  $R$  contenant une distribution uniforme de poussières interstellaires de densité  $n_g$ . Soit  $F_\lambda d\lambda$  le flux reçu du nuage par unité de surface, entre les longueurs d'ondes  $\lambda$  et  $\lambda + d\lambda$ , par un observateur supposé placé à une distance  $D$  très grande devant  $R$ . On admettra :

- que tous les grains ont la même température  $T$  ;
- que l'opacité du nuage au rayonnement émis par les grains qu'il contient est très inférieure à l'unité.

- a. Montrer que  $F_\lambda$  a pour expression :

$$F_\lambda = \frac{n_g R^3}{3 D^2} \frac{dP}{d\lambda}.$$

- b. Dans la limite Rayleigh-Jeans où la variable  $u$  est petite devant l'unité, donner une expression simplifiée de  $F_\lambda$ .

En déduire que, si l'on suppose connue la distance  $D$  du nuage, la température  $T$  et la nature du matériau constituant les grains (donc  $q_0$ ,  $\beta$  et  $\rho$ , la densité volumique du matériau) on peut déduire d'une mesure de  $F_\lambda$  le volume total ou la masse  $M_p$  des poussières contenues dans le nuage.

- c. Si  $T \approx 20 \text{ K}$ , dans quel domaine spectral cette observation doit-elle être effectuée et quel intérêt présente-t-elle ?

- d. Montrer qu'une meilleure approximation de  $F_\lambda$  est obtenue en remplaçant dans l'expression précédente  $T$  par  $T \left( 1 - \frac{hc}{2 \lambda k_B T} \right)$ . Préciser son domaine de validité.

- e. Dans la réalité, la température des grains n'est pas unique mais présente une distribution ( $T$  dépend en particulier de  $a$ );  $d n_g(T)$  représentera maintenant la densité des grains dont la température est comprise entre  $T$  et  $T + dT$ . On supposera que la distribution  $\frac{d n_g}{dT}$  est la même en tout point du nuage.

Que deviennent les résultats du II.2.b. et II.2.d. dans ces conditions ? On précisera en particulier quelle(s) caractéristique(s) de la distribution  $\frac{d n_g}{dT}$  il faut connaître pour pouvoir encore estimer  $M_p$ .

- f. Pourquoi des observations réalisées dans les conditions de validité de l'approximation du II.2.b. ou II.2.d. sont-elles mieux adaptées à la détermination de  $M_p$  que d'autres (*a priori* plus faciles) effectuées là où  $F_\lambda$  est maximal ?

II.3. On suppose que la lumière (visible et ultraviolette) chauffant les grains considérés est essentiellement celle provenant d'une étoile proche située à une distance  $d$ ; soit  $F'_\lambda(\lambda')$  le flux de ce rayonnement là où se trouvent les grains, par unité de surface entre les longueurs d'ondes  $\lambda'$  et  $\lambda' + d\lambda'$ .

- a. Montrer que l'équation déterminant la température d'équilibre d'un grain s'écrit :

$$P(a, T) = \int_0^\infty \pi a^2 Q_a(a, \lambda') F'_\lambda(\lambda') d\lambda'$$

dans laquelle  $\lambda'$  est la longueur d'onde du rayonnement absorbé. On notera que pour ce dernier, l'hypothèse  $a \ll \lambda'$  n'est en général pas vérifiée.

- b. En déduire la température  $T_e$  d'équilibre d'un grain en supposant que  $Q_a = 1$  pour les radiations absorbées. On notera  $\Phi$  la puissance reçue au niveau des grains par unité de surface, soit :

$$\Phi = \int_0^\infty F'_\lambda(\lambda') d\lambda'.$$

Dans le cadre de ces hypothèses, comment la température  $T_e$  dépend-elle de  $a$  ?

- c. Application :

Donner la valeur de la température  $T_e$  de grains de graphite de rayon  $a = 0,1 \mu\text{m}$  et  $0,05 \mu\text{m}$  lorsque le flux de lumière visible et ultraviolette reçu vaut  $\Phi = 10^{-6} \text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ; pour le graphite, on prendra  $\beta = 1$  et  $q_0 = 1,2 \mu\text{m}$ .

- d. La dépendance de  $T_e$  vis-à-vis de  $a$  (toujours pour  $a \leq 0,1 \mu\text{m}$ ) est-elle la même que dans le cas précédent pour des grains situés dans les régions centrales de nuages opaques aux photons du domaine visible-UV où seul le rayonnement infrarouge ( $\lambda'$  supérieur à quelques  $\mu\text{m}$ ) parvient ? Pour simplifier, on raisonnera comme si le rayonnement reçu de l'étoile par ces grains avait une longueur d'onde unique,  $\lambda'_0 = 3 \mu\text{m}$ .

- e. Calculer  $T_e$  dans les conditions du II.3.c. avec la même valeur de  $\Phi$  et  $\lambda'_0 = 3 \mu\text{m}$ .

### III. TROISIÈME PARTIE

#### LE CAS DES TRÈS PETITS GRAINS

Dans la deuxième partie, on a ignoré la nature discontinue de l'énergie absorbée par les grains. De ce fait, l'analyse précédente est, comme on va le voir maintenant, totalement erronée pour de très petits grains. Nous supposons que les grains sont éclairés par des photons de longueur d'onde unique,  $\lambda'_1 = 0,3 \mu\text{m}$ , dont le flux vaut  $\Phi = 10^{-6} \text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ . On admettra sauf indication contraire que  $Q_a$  est donné par l'expression du II.1.b. avec  $\beta = 1$  et  $q_0 = 1,2 \mu\text{m}$  lorsque  $a < 12 \text{nm}$  (valeur pour laquelle cette expression égale 1) et que  $Q_a = 1$  lorsque  $a > 12 \text{nm}$ .

- III.1. a. Calculer en fonction de  $a$ ,  $\lambda'$ ,  $Q_a(a, \lambda')$  et  $\Phi$ , le nombre de photons absorbés par un grain pendant l'unité de temps,  $\frac{dN}{dt}$ , puis l'intervalle de temps moyen,  $\tau_a$ , séparant l'absorption de deux photons.

- b. Calculer  $\tau_a$  en fonction de  $a$  dans les deux domaines  $a < 12$  nm et  $a > 12$  nm.
- c. Nous admettrons que les températures considérées ici restent suffisamment faibles pour que la variation de la chaleur massique d'un grain  $C_g(T)$  soit bien décrite par l'approximation de Debye, c'est-à-dire :

$$C_g(T) = \frac{4}{3} \pi a^3 A T^3 \quad \text{avec} \quad A = \frac{12}{5} \pi^4 \mathcal{N} k_B \frac{\rho}{M} \frac{1}{T_D^3}$$

où  $\mathcal{N}$  est le nombre d'Avogadro,  $M$  la masse molaire du composé constituant le grain,  $\rho$  sa masse volumique et  $T_D$  sa température de Debye.

En introduisant les constantes  $A$  (définie ci-dessus) et  $C(\beta)$  (définie au II.1.c.), écrire l'équation différentielle déterminant l'évolution de la température d'un grain dans l'intervalle de temps séparant l'absorption de deux photons. On désignera par  $T_m$  la température à l'instant initial et on donnera la solution pour  $\beta = -1$  ( $Q_a$  est alors une constante),  $\beta = 0$  (l'indice  $m$  du matériau est indépendant de la fréquence) et  $\beta = 1$  (cas du graphite).

Dans tout ce qui suit, on prendra  $\beta = 1$ .

- d. Évaluer le temps  $\tau_r$  nécessaire pour que le grain voie sa température divisée par deux dans les conditions ci-dessus et avec  $T_m = 15$  K. Pour le graphite, on donne  $\frac{\mathcal{N} k_B \rho}{M} = 1,52 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$  et  $T_D = 550$  K. On pourra prendre pour  $C(\beta = 1)$  la valeur numérique suivante  $C(1) = 1,16 \cdot 10^{-7}$  unité S.I.
- e. Sachant que la vitesse de propagation du son dans un solide  $v_s$  est de l'ordre de  $10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , montrer qu'après absorption d'un photon, le temps nécessaire à l'établissement de la nouvelle valeur de  $T$  est très petit devant  $\tau_r$  et  $\tau_a$  (on le supposera nul dans la suite) et, de plus, que pour les valeurs de  $T$  considérées ici, la quantification de l'énergie émise n'intervient pas (cela a été implicitement admis au II.1.c.).
- f. En comparant les valeurs numériques de  $\tau_r$  et  $\tau_a$ , discuter qualitativement et représenter schématiquement l'allure des variations de  $T$  avec  $t$  suivant la taille des grains. En déduire à quelle condition les résultats du II.2. et II.3. sont valables. Qu'est-ce qui détermine l'amplitude des fluctuations de température ?

- III.2. a. Afin d'évaluer simplement l'importance des fluctuations de température, nous admettrons que les intervalles de temps successifs  $\Delta t_i$  séparant l'absorption consécutive de deux photons sont tous égaux ( $\Delta t_i = \langle \Delta t_i \rangle = \tau_a$ ,  $\langle \rangle$  désignant la valeur moyenne). La fonction  $T(t)$  est alors périodique. Soient  $T_0$  et  $T_m$  les valeurs minimale et maximale de  $T$  (respectivement juste avant et après l'absorption d'un photon). Montrer que  $T_0$  et  $T_m$  satisfont l'égalité :

$$e = \int_{T_0}^{T_m} C_g(T) dT$$

dans laquelle  $e$  est l'énergie du photon absorbé ( $e$  est supposée fixée ici).

Cette relation, combinée avec l'équation donnant  $T(t)$  durant le refroidissement, détermine  $T_0$  et  $T_m$  en fonction de  $\tau_a$ ,  $e$  et des caractéristiques du grain.

- b. On se place dans la limite des faibles fluctuations. Montrer, en linéarisant ces deux relations, qu'on peut obtenir aisément l'amplitude des fluctuations,  $\Delta T = T_m - T_0$ , ainsi qu'une estimation  $T_f$  de la valeur autour de laquelle  $T$  fluctue. Représenter l'allure des variations de  $T$  en fonction du temps dans cette limite.
- c. En exprimant  $\frac{\Delta T}{T_f}$ , obtenir une condition nécessaire pour que l'amplitude des fluctuations reste effectivement petite. Vérifier que lorsque  $\Delta T$  tend vers 0,  $T_f$  tend vers la température d'équilibre obtenue au II.3.b.
- d. Discuter l'influence des divers paramètres sur  $\Delta T$ .
- e. Exprimer  $T_m$  et  $T_0$  en fonction de  $e$  et  $\tau_a$  dans le régime des fortes fluctuations ( $T_m \gg T_0$ ). Estimer ainsi les variations subies par un grain de taille  $a = 3$  nm.



- f. La présence de très petits grains dans le milieu interstellaire fut proposée dans les années 1980 lorsque l'on constata que le spectre du rayonnement émis à courte longueur d'onde par les grains situés autour de certaines étoiles ne dépendait quasiment pas de leur distance à ces étoiles. Comment comprenez-vous cet argument (on pourra discuter pour comparaison la dépendance de la température  $T_g$  du II.3.b. vis-à-vis de la distance  $d$  à l'étoile) ?

#### IV. QUATRIÈME PARTIE

##### TRANSFERT DE RAYONNEMENT

Un grain situé à l'intérieur d'un nuage interstellaire opaque voit un flux réduit par les poussières interposées entre la source de rayonnement et lui (de ce fait, il n'est en général pas réaliste de supposer comme au II.2.e. que la distribution de température  $\frac{dn_g}{dT}$  est indépendante de la position considérée dans le nuage).

Pour interpréter le rayonnement thermique émis globalement par le nuage, il est nécessaire de savoir comment tous les grains sont chauffés et donc d'estimer l'atténuation du champ de rayonnement dû aux phénomènes d'absorption et de diffusion. Nous supposons, pour simplifier, que les photons ne peuvent se déplacer que suivant un nombre limité de directions. Le nuage considéré consiste en une couche d'extension latérale infinie comprise entre les plans de cote  $z = 0$  et  $z = L$  ; le rayonnement incident de flux  $F_0$  arrive normalement à la face d'entrée  $z = 0$  (fig. 2). Soit  $\tau_0$  l'opacité totale de cette couche le long de l'axe  $Oz$  ( $\tau_0 = K_e L$  ; on se place ici à une longueur d'onde donnée).

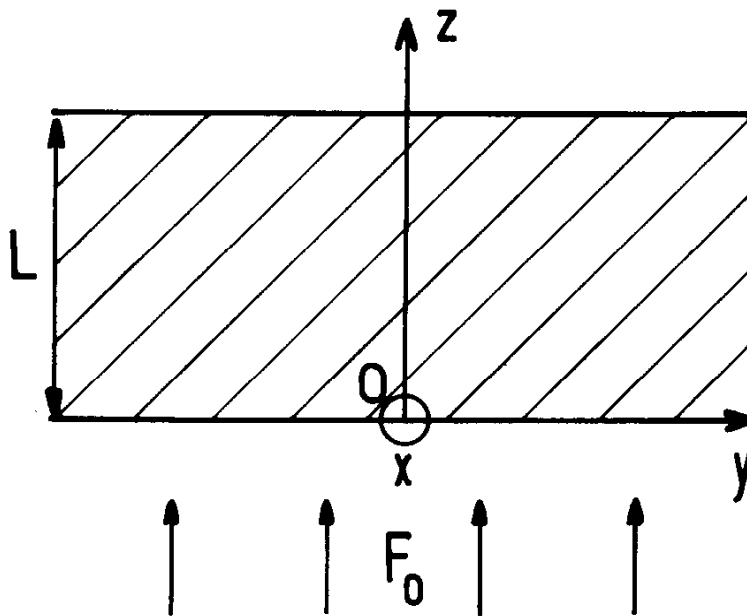


Figure 2

- IV.1. Dans un premier temps nous admettrons que les photons sont astreints à se déplacer exclusivement dans la direction de  $Oz$ . Lorsqu'une diffusion a lieu, elle se produit donc soit vers l'avant soit vers l'arrière avec des probabilités respectives  $p_+$  et  $p_- = 1 - p_+$ . Avec de telles hypothèses, seulement deux grandeurs sont nécessaires pour décrire le champ de rayonnement dans le nuage, le flux  $F_z^+$  et  $F_z^-$  des photons se déplaçant dans le sens positif ou négatif.  $F_z^+$  et  $F_z^-$  sont fonction de  $z$  ou, de manière équivalente, de  $\tau = K_e z$ . Pour simplifier les notations, on écrira dans cette partie,  $p = p_+$ ,  $F^+ = F_z^+$  et  $F^- = F_z^-$ .

a. Montrer que  $F^+$  et  $F^-$  sont solutions du système d'équations (dites du « transfert de rayonnement »)

$$\frac{dF^+}{d\tau} = -A F^+ + B F^-$$

$$\frac{dF^-}{d\tau} = -B F^+ + A F^-$$

avec  $A = 1 - \omega p$  et  $B = (1 - p)\omega$  ( $\omega$  étant l'albédo introduit au début du I). Préciser les conditions aux limites associées à ce problème.

b. On donne, pour  $\omega$  strictement inférieur à 1, la solution du système en  $F^+(\tau)$  et  $F^-(\tau)$  pour une couche d'opacité  $\tau_0$ , soit :

$$F^+(\tau) = F_0 \frac{\exp(-\eta\tau) - \epsilon \exp(-\eta(2\tau_0 - \tau))}{1 - \epsilon \exp(-2\eta\tau_0)},$$

$$F^-(\tau) = F_0 \sqrt{\epsilon} \frac{\exp(-\eta\tau) - \exp(-\eta(2\tau_0 - \tau))}{1 - \epsilon \exp(-2\eta\tau_0)},$$

$$\text{avec } \eta = \sqrt{A^2 - B^2} \quad \text{et} \quad \epsilon = \left( \frac{B}{A + \eta} \right)^2.$$

En déduire le coefficient de transmission  $T$  et de réflexion  $R$  d'un nuage d'opacité  $\tau_0$ . Discuter la limite atteinte par  $T$  et  $R$  lorsque  $\tau_0$  tend vers l'infini.

c. Application :

Quelle est la valeur de  $R$  et  $T$  lorsque  $p = 0,75$ ,  $\omega = 0,6$  et  $\tau_0 = 10$  ? Quelle fraction  $A^*$  de l'énergie incidente est absorbée par la couche (on prendra soin d'éviter toute confusion entre  $A^*$  et le coefficient  $A = 1 - \omega p$  introduit au IV.1.a.) ?

d. Que deviennent les équations différentielles ci-dessus pour  $\omega = 1$  et quelle est alors leur solution ? Quelle relation obtient-on entre  $R$  et  $T$  ? Le milieu est alors dit « conservatif » : pourquoi ?

IV.2. Afin de retrouver certains des résultats précédents, on va maintenant appliquer le « principe d'invariance » suivant : les propriétés d'une couche d'opacité infinie (notée  $C_\infty$  et obtenue en faisant tendre  $\tau_0$  ou  $L$  vers l'infini) restent inchangées si on juxtapose (en  $z = 0$ ) une couche ( $C_{\delta\tau}$ ) d'opacité infinitésimale  $\delta\tau$  (en particulier, le coefficient de réflexion,  $R = F^-(\tau = 0)$ , doit vérifier :

$$R((C_\infty) + (C_{\delta\tau})) = R(C_\infty).$$

a. Pour déterminer l'expression de  $R(C_\infty)$ , considérer successivement les différentes contributions d'ordre 0 et 1 en  $\delta\tau$ , c'est-à-dire les photons :

- transmis par ( $C_{\delta\tau}$ ), réfléchis par ( $C_\infty$ ) et transmis à nouveau par ( $C_{\delta\tau}$ ),
- rétrodiffusés par ( $C_{\delta\tau}$ ),
- diffusés vers l'avant par ( $C_{\delta\tau}$ ) et réfléchis par ( $C_\infty$ ),
- réfléchis par ( $C_\infty$ ) et diffusés vers l'avant par ( $C_{\delta\tau}$ ),
- réfléchis par ( $C_\infty$ ), rétrodiffusés par ( $C_{\delta\tau}$ ) et réfléchis à nouveau par ( $C_\infty$ ).

En déduire que lorsque  $p$  est différent de 1,  $R(C_\infty)$  satisfait la relation :

$$R^2 - 2 \frac{1 - \omega p}{\omega(1 - p)} R + 1 = 0.$$

Discuter le cas particulier où  $p = 1$ .

b. Donner la solution acceptable pour l'équation en  $R$  ci-dessus. Montrer qu'on retrouve bien la limite obtenue au IV.1.b. Discuter quelques cas particuliers dont celui pour lequel  $p$  tend vers 1.

c. Pour  $p = \frac{1}{2}$  (diffusion isotrope dans ce modèle) tracer l'allure des variations de  $R$  avec  $\omega$ .

IV.3. Afin de rendre le modèle précédent plus réaliste, nous supposons maintenant que les photons peuvent en outre se déplacer le long des axes  $x'Ox$  et  $y'Oy$  (formant un repère orthonormé avec  $z'Oz$ ; cf. fig. 2). On introduit une probabilité de diffusion latérale,  $p_l$ , la condition de normalisation s'écrivant à présent :  $4 p_l + p_+ + p_- = 1$ . Quatre grandeurs supplémentaires sont à considérer pour décrire le champ de rayonnement :  $F_x^+$ ,  $F_x^-$ ,  $F_y^+$  et  $F_y^-$ .

- a. En utilisant des arguments de symétrie et en écrivant l'équation du transfert le long de l'axe  $Ox$  ou  $Oy$ , montrer que :

$$F_x^+ = F_x^- = F_y^+ = F_y^- = F_l = \frac{\omega p_l}{1 - (1 - 2 p_l) \omega} (F_z^+ + F_z^-),$$

$F_l$  désignant le flux « latéral ».

- b. Écrire les équations du transfert le long de l'axe  $z'Oz$  et montrer qu'on se ramène à un système d'équations analogue à celui du IV.1.a. Donner les nouvelles expressions de A et B.

*Application* : quelles sont les valeurs de R, T et  $A^*$  pour  $p_+ = 0,30$ ,  $p_- = 0,10$ ,  $\omega = 0,6$  et  $\tau_0 = 10$ . Comparer aux valeurs obtenues au IV.1.c.

- c. Lorsque, comme ci-dessus et contrairement à ce qui a été envisagé au II.3., la direction des photons incidents n'est pas unique, montrer que c'est la densité d'énergie  $w$  qui détermine la température d'équilibre T des grains (cf II.3.a.). Donner l'expression de  $w$  en fonction de  $F_x^+$ ,  $F_x^-$ ,  $F_y^+$ ,  $F_y^-$ ,  $F_z^+$  et  $F_z^-$ .

- d. Montrer que pour des valeurs de  $p_+$ ,  $p_-$ ,  $\omega$  et  $\tau_0$  telles que celles du IV.3.b.,  $w$  se comporte à peu de chose près comme dans un nuage de poussières non diffusives dont l'opacité serait réduite d'un facteur  $\gamma$  que l'on précisera. Donner l'expression approchée correspondante pour  $w$ ; on notera  $w_0 = w(\tau = 0)$ .

- e. En admettant que le nuage reçoit une lumière quasi monochromatique et que la température d'équilibre d'un grain de rayon  $a$  vaut  $T(a, \tau = 0) = 15$  K sur la face éclairée, comment varie la température  $T(a, \tau)$  dans le nuage ? En déduire la valeur de  $T(a, \tau_0)$  au fond du nuage. On supposera que le paramètre  $\beta$  du II vaut 1 et on adoptera les valeurs numériques du IV.3.b.

- f. Le nuage est en fait éclairé par un rayonnement d'origine stellaire dont le spectre est approximativement celui d'un corps noir de température 6000 K. Sachant que l'opacité  $\tau(\lambda')$  d'un nuage donné varie sensiblement en  $\lambda'^{-1}$  depuis le proche ultraviolet jusqu'à l'infrarouge moyen ( $\lambda' \approx 10 \mu\text{m}$ ), dire qualitativement comment on pourrait évaluer, de façon plus précise que dans la question précédente, la température des grains au fond de la couche; on discutera en particulier l'hypothèse d'un rayonnement quasi monochromatique.

**SESSION DE 1993****concours externe  
de recrutement de professeurs agrégés****section : sciences physiques**

option : chimie

épreuve A  
composition de chimie**Durée : 5 heures****MATÉRIELS À PRÉVOIR :**

- *Calculatrice de poche — y compris calculatrice programmable et alphanumérique — à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*
- *Deux feuilles de papier millimétré.*
- *L'usage de tout ouvrage de référence et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.*

*Les candidats composeront sur du papier quadrillé 5 × 5*

## I. STRUCTURE DES AMINOACIDES

Les  $\alpha$ -aminoacides, constituants de base des protéines, ont un rôle biologique fondamental.

I.1 Pourquoi certains aminoacides sont-ils qualifiés d'essentiels ?

I.2 La plupart des aminoacides naturels appartiennent à la série L. Représenter en projection de Fischer la L-cystéine, en justifiant la réponse. Les formules des aminoacides courants sont indiquées dans l'annexe.

I.3 Nommer la L-cystéine en nomenclature systématique en précisant la configuration R ou S du centre chiral.

I.4 La glycine est un solide cristallisé, incolore, soluble dans l'eau et qui se décompose vers 233°C sans fondre. En déduire une information quant à la nature de l'espèce présente dans le cristal.

## II - LES AMINOACIDES EN SOLUTION AQUEUSE

### II.1 pK<sub>A</sub> de quelques aminoacides.

Les aminoacides, de formule générale  $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{CO}_2\text{H}$ , sont classés en plusieurs groupes selon la nature du groupement R.

II.1.1 *R ne contient pas de groupe ionisable.* De tels acides aminés ne mettent en jeu que les couples  $-\text{CO}_2\text{H}/-\text{CO}_2^\ominus$  et  $-\text{NH}_3^\oplus/-\text{NH}_2$ .

- Sachant que pour la phénylalanine les pK<sub>A</sub> ont pour valeurs respectives : pK<sub>A1</sub> = 1,83 et pK<sub>A2</sub> = 9,19, attribuer ces pK<sub>A</sub> aux couples acide/base correspondants.

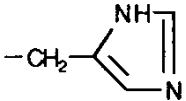
- Indiquer, en fonction du pH, les domaines de prédominance des différentes espèces en solution.

- Justifier la différence entre les valeurs des pK<sub>A</sub> des couples  $-\text{CO}_2\text{H}/-\text{CO}_2^\ominus$  d'un aminoacide et d'un acide carboxylique aliphatique (pK<sub>A</sub> voisin de 4,8).

- Comparer les pK<sub>A</sub> des couples  $-\text{CO}_2\text{H}/-\text{CO}_2^\ominus$  des acides de type  $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{CO}_2\text{H}$  et  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{CHR}-\text{CO}_2\text{H}$ .

### II.1.2 R contient des groupes ionisables

Dans chacun des exemples indiqués ci-dessous attribuer chaque valeur de  $pK_A$  à chaque couple acide/base. Justifier la réponse.

| Aminoacide       | -R                                                                                         | $pK_{Ai}$ ( $i = 1,2,3$ ) |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| acide glutamique | $-(CH_2)_2CO_2H$                                                                           | 1,8 ; 4,5 ; 9,8           |
| lysine           | $-(CH_2)_4-NH_2$                                                                           | 2,2 ; 9,8 ; 10,5          |
| arginine         | $-(CH_2)_2-NH-C(=NH)-NH_2$                                                                 | 1,8 ; 9,0 ; 13,2          |
| histidine        | $-CH_2-$  | 1,8 ; 6,1 ; 9,2           |

## II.2 Données expérimentales

### II.2.1 Spectroscopie infra-rouge

En milieu acide, les spectres d'absorption IR des acides aminés présentent une bande intense vers  $1720\text{ cm}^{-1}$ . En milieu neutre, cette bande disparaît mais l'on observe deux nouvelles bandes vers  $1600$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ .

Interpréter ce résultat.

### II.2.2 Pouvoir rotatoire

Les valeurs du pouvoir rotatoire spécifique,  $[\alpha]_D^{25}$ , de la leucine sont indiquées ci-dessous, en fonction du pH (elles sont exprimées, *comme dans toute la suite du problème*, en  $\text{degré} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ . L'indication des degrés figurera seule) :

| pH                | 1    | 6,1    | 10,1  |
|-------------------|------|--------|-------|
| $[\alpha]_D^{25}$ | + 16 | - 10,6 | + 7,6 |

- que représente la notation  $[\alpha]_D^{25}$  ?

- de quelles autres grandeurs dépend  $[\alpha]_D^{25}$  ?

- donner une justification de la variation observée en fonction du pH.

### II.2.3 Charges apparentes

La charge apparente  $q$  d'une substance est définie par la relation :

$$q = \frac{\sum_i z_i [A_i]}{\sum_i [A_i]}$$

où  $[A_i]$  désigne les concentrations molaires des différentes formes  $A_i$  de la substance étudiée existant en solution et  $z_i$  les charges de ces formes  $A_i$ .

- Etudier les variations de la charge apparente de la phénylalanine en fonction du pH.
- Expliquer l'existence d'un palier de pH, dont on précisera les limites, où la charge apparente est quasi nulle.

## II.3 Dosage des aminoacides ; détermination des $pK_A$ .

A 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  on ajoute environ  $10^{-3} \text{ mol}$  de glycine, puis l'on additionne, progressivement, au mélange des volumes  $V_B$  de soude à  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ . A chaque addition on relève le pH et la conductance  $G$  (tableau). Dans les conditions utilisées, on pourra négliger les effets de dilution et assimiler activités et concentrations.

Tableau

| $V_B \text{ (cm}^3\text{)}$ | pH   | $G \text{ (mS)}$ |
|-----------------------------|------|------------------|
| 0,20                        | 1,75 | 3,90             |
| 0,50                        | 1,90 | 3,45             |
| 0,80                        | 2,00 | 2,98             |
| 1,00                        | 2,10 | 2,65             |
| 1,10                        | 2,15 | 2,48             |
| 1,25                        | 2,20 | 2,25             |
| 1,40                        | 2,30 | 2,14             |
| 1,50                        | 2,35 | 2,05             |
| 1,60                        | 2,45 | 1,95             |
| 1,70                        | 2,55 | 1,88             |
| 1,80                        | 2,70 | 1,80             |
| 1,90                        | 2,90 | 1,72             |
| 2,00                        | 3,00 | 1,68             |
| 2,15                        | 4,10 | 1,60             |
| 2,20                        | 8,00 | 1,63             |

| $V_B \text{ (cm}^3\text{)}$ | pH    | $G \text{ (mS)}$ |
|-----------------------------|-------|------------------|
| 2,30                        | 8,90  | 1,68             |
| 2,45                        | 9,20  | 1,75             |
| 2,55                        | 9,40  | 1,79             |
| 2,75                        | 9,75  | 1,87             |
| 2,85                        | 9,90  | 1,93             |
| 3,00                        | 10,25 | 2,01             |
| 3,10                        | 10,65 | 2,10             |
| 3,20                        | 10,80 | 2,18             |
| 3,30                        | 11,10 | 2,31             |
| 3,40                        | 11,20 | 2,41             |
| 3,50                        | 11,40 | 2,60             |
| 3,60                        | 11,50 | 2,72             |
| 3,80                        | 11,70 | 3,00             |
| 3,90                        | 11,80 | 3,11             |
| 4,00                        | 11,85 | 3,27             |

II.3.1 Tracer sur le même graphique les courbes représentant les fonctions  $\text{pH} = f(V_B)$  et  $G = f(V_B)$ .

II.3.2 Interpréter chaque courbe en se limitant, dans un premier temps, à indiquer les points caractéristiques.

II.3.3 Donner les équations des réactions de dosage illustrant les différentes portions des courbes.

II.3.4 Déterminer les deux  $\text{pK}_A$  de la glycine en justifiant la méthode utilisée.

II.3.5 Vérifier les titres, en  $\text{mol.L}^{-1}$ , de la solution en acide aminé et en ion chlorure.

II.3.6 Proposer une autre technique permettant un dosage satisfaisant de la glycine.

## II.4 pH isoélectrique.

C'est le pH tel que la concentration de l'espèce de charge nulle est maximale.

II.4.1 Calculer le pH isoélectrique de la glycine.

II.4.2 Calculer la charge apparente à ce pH.

II.4.3 Comparer la valeur du pH isoélectrique à celle du pH de la solution de glycine dans l'eau pure.

## III - SYNTHÈSE ET RESOLUTION DE LA D-PHENYLGLYCINE

La D-phénylglycine ou acide (*R*)-2-amino-2-phénylacétique intervient dans les synthèses de l'ampicilline et de la céphalexine, deux antibiotiques de la famille des pénicillines et des céphalosporines. De nombreux efforts ont été consacrés pour mettre au point une synthèse économique.

### III.1 Synthèse de la phénylglycine racémique par la méthode de Strecker.

Le protocole opératoire (Organic Syntheses, 1942) est résumé ci-dessous :

Deux moles de benzaldéhyde, en solution dans 400 mL de méthanol sont additionnées à une solution de 2 moles de cyanure de potassium et de 2,2 moles de chlorure d'ammonium dans 400 mL d'eau. Le mélange est maintenu deux heures sous agitation, étendu



d'eau, puis extrait au benzène. Après lavage à l'eau, la phase organique est extraite, en deux fois, avec 600 mL d'acide chlorhydrique à 6 mol.L<sup>-1</sup>.

Les phases aqueuses, acides, sont réunies et portées deux heures à l'ébullition. Un entraînement à la vapeur d'eau est alors effectué pour éliminer diverses substances dont du benzaldéhyde. La solution aqueuse résiduelle est refroidie puis traitée par une solution concentrée d'ammoniac jusqu'à virage du tournesol. La phénylglycine qui précipite est essorée, lavée et séchée. La masse recueillie est de 110 g.

III.1.1 Quel est l'intermédiaire obtenu par extraction au benzène ?

III.1.2 Proposer un mécanisme pour sa formation.

III.1.3 Quelle est la réaction mise en jeu lors de l'ébullition en milieu acide ?

III.1.4 Quel est l'intérêt de l'entraînement à la vapeur d'eau ?

III.1.5 Expliquer la formation du benzaldéhyde éliminé lors de l'entraînement à la vapeur d'eau.

III.1.6 Commenter la technique utilisée pour faire cristalliser la phénylglycine.

III.1.7 Calculer le rendement en phénylglycine.

III.1.8 Pourquoi est-elle obtenue sous forme racémique ?

J.C. Clark et coll. ont proposé deux techniques pour isoler la D-phénylglycine à partir de ce mélange racémique.

### III.2 Résolution par l'acide (+)-tartrique.

La phénylglycine est transformée en phénylglycinate de méthyle selon le protocole opératoire suivant. Une suspension de l'acide dans le méthanol est traitée par un équivalent molaire de chlorure de thionyle. Après élimination, sous pression réduite, de l'excès de réactifs on isole un solide blanc qui est traité par une solution concentrée d'ammoniac. Une extraction au dichlorométhane fournit, avec un rendement quantitatif, le phénylglycinate de méthyle.

III.2.1 Quel est le rôle joué par le chlorure de thionyle ?

III.2.2 Quel est la nature du solide blanc isolé après traitement par le chlorure de thionyle en présence de méthanol ?

Une solution de phénylglycinate de méthyle ( $20 \cdot 10^{-3}$  mol) et d'acide (+)-tartrique, ou acide (2*R*, 3*R*)-2,3-dihydroxybutanedioïque ( $20 \cdot 10^{-3}$  mol) dans 100 mL d'éthanol à 90 % est abandonnée 16 h à 5°C. Le précipité formé est essoré puis recristallisé jusqu'à pouvoir rotatoire constant. Il s'agit d'un sel qui cristallise avec une molécule d'éthanol et une demie molécule d'eau. Les caractéristiques sont : Formule brute :  $C_{13}H_{17}NO_8$ , 0,5  $H_2O$ ,  $C_2H_6O$  ;  $[\alpha]_D^{20} = -65^\circ$

( $C = 2,5$  g dans 100 mL  $H_2O$ ) ; masse obtenue : 3,11 g.

Ce précipité est mis en solution dans un excès de soude à 2 moles par litre. Après 15 minutes, le pH est ramené à 6,5 par addition d'acide chlorhydrique concentré. La D-phénylglycine précipite : masse obtenue 1,08 g ;  $[\alpha]_D^{20} = -156^\circ$  ( $C = 1,0$  g dans 100 mL  $HCl$  molaire). La D-phénylglycine pure a un pouvoir rotatoire de  $-157^\circ$  dans les mêmes conditions.

III.2.3 Pourquoi les auteurs de ce travail ont-ils choisi l'acide (+)-tartrique ?

III.2.4 Quelle est la formule du sel isolé par action de l'acide (+)-tartrique sur la phénylglycine. Préciser la configuration des carbones asymétriques.

III.2.5 Calculer le rendement en D-phénylglycine. Jusqu'à quelle limite serait-il possible de l'améliorer ?

III.2.6 Quelles sont les réactions mises en jeu lors du traitement en milieu basique ?

III.2.7 Donner les définitions de la pureté optique, notée P.O. et de l'excès énantiomérique, noté e.e.. Calculer les valeurs respectives pour la D-phénylglycine obtenue.

### III.3 Résolution par l'acide (+)-tartrique en présence de benzaldéhyde.

Une solution de phénylglycinate de méthyle racémique ( $29,8 \cdot 10^{-3}$  mol), d'acide (+)-tartrique ( $29,8 \cdot 10^{-3}$  mol) et de benzaldéhyde ( $29,8 \cdot 10^{-3}$  mol) dans 46 mL d'éthanol à 90 % est portée à 70°C puis maintenue 24 h à la température ambiante. Le précipité qui s'est formé est essoré et séché. Les caractéristiques sont : Formule brute :  $C_{13}H_{17}NO_8$ , 0,5  $H_2O$ ,  $C_2H_6O$  ;  $[\alpha]_D^{20} = -64^\circ$  ( $C = 2,5$  g dans 100 mL  $H_2O$ ) ; masse obtenue 9,18 g.

Ce précipité est traité par la soude comme dans la question III.2 précédente et conduit à la D-phénylglycine lorsque le pH est ajusté à 6,5. Le rendement et les caractéristiques de la D-phénylglycine sont les mêmes qu'en III.2.

III.3.1 Identifier le précipité formé dans la première étape.

III.3.2 Calculer le rendement de ce précipité. Celui-ci vous paraît-il surprenant ?

Pour interpréter ce résultat les auteurs effectuent l'expérience suivante. Le D-phénylglycinate de méthyle, optiquement pur, est mis à réagir avec le benzaldéhyde. Il se forme un produit, optiquement actif, qui est mis en solution dans un solvant deutérié  $[(CD_3)_2SO]$  en présence d'eau lourde.

Les auteurs suivent alors, d'une part, l'évolution du pouvoir rotatoire de la solution et d'autre part, par RMN  $^1H$ , la vitesse d'incorporation du deutérium dans la molécule. Ils font les deux observations suivantes :

- L'évolution est extrêmement lente lorsque la solution est préparée dans les conditions précédentes.
- L'évolution devient très rapide après addition d'une base, par exemple l'hydrogénotartrate de sodium. Dans ces conditions on observe, avec des cinétiques très voisines, une perte du pouvoir rotatoire et une incorporation de deutérium. Seul le proton benzylique, à 5,42 ppm, est concerné par l'échange.

III.3.3 Quel est le produit obtenu par action du benzaldéhyde sur le phénylglycinate de méthyle ?

III.3.4 Proposer un mécanisme rendant compte de sa racémisation et de l'incorporation de deutérium en présence de l'ion hydrogénotartrate. Justifier les cinétiques.

III.3.5 Comment suit-on l'incorporation du deutérium à l'aide des spectres de RMN ?

III.3.6 Compte tenu de ces données, proposer un mécanisme pour la "résolution" réalisée en III.3.

III.3.7 Expliquer pourquoi il ne s'agit pas d'une "résolution" mais d'une "transformation asymétrique".

## IV - LES PEPTIDES

### IV.1 Nomenclature

IV.1.1 Donner la définition d'un peptide. Quelle est la différence entre un peptide, une protéine, un polyamide.

IV.1.2 La nomenclature abrégée conventionnelle sera utilisée : H-Gly-Ala-OH désigne le dipeptide :  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ .

Quelle est la structure de l'aspartame désigné par H-Asp-Phe-OMe ? Citer une application de ce dipeptide.

### IV.2 La liaison peptidique.

IV.2.1 Donner sa représentation spatiale.

IV.2.2 Parmi les conformations possibles, laquelle est la plus stable ?

IV.2.3 Citer une des deux conformations les plus courantes d'une chaîne polypeptidique. Indiquer les facteurs responsables de la stabilisation de cette conformation.

### IV.3 Synthèse des peptides. Groupes protecteurs.

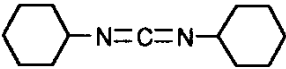
IV.3.1 Sur l'exemple de la synthèse de H-Gly-Ala-OH, justifier la nécessité d'une protection sélective des groupements fonctionnels.

La synthèse de H-Gly-Ala-OH à partir d'alanine et de glycine est réalisable en cinq étapes en utilisant les réactifs suivants (donnés ci-dessous, dans un ordre quelconque).

A :  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  à froid.

B :  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  dicarbonate de *tert* -butyl en présence de

triéthylamine.

C :  dicyclohexylcarbodiimide, noté D.C.C.

D : NaOH diluée, à la température ambiante.

E : CH<sub>3</sub>OH, selon le protocole décrit en III.2.

IV.3.2 Etablir la séquence de ces cinq étapes en précisant pour chacune d'elles la nature du produit formé et les réactifs utilisés.

IV.3.3 Indiquer et commenter le mécanisme de la réaction mettant en jeu le réactif A.

IV.3.4 Même question pour le réactif B.

IV.3.5 Même question pour le réactif C.

IV.3.6 Même question pour le réactif D.

## V - SYNTHÈSE TOTALE D'UN POLYPEPTIDE, L'OCYTOCINE

L'ocytocine est une hormone hypophysaire qui contrôle en particulier les contractions utérines et la lactation. La synthèse de ce polypeptide est actuellement réalisable en quelques jours grâce à la technique dite de "synthèse peptidique en phase solide".

V.1 Quel est l'intérêt de cette technique ?

V.2 La synthèse est effectuée sur un polystyrène faiblement réticulé dont environ 10 % des cycles aromatiques sont substitués en para par un groupement chlorométhyle.

V.2.1 Expliquer comment la réticulation est assurée en effectuant une copolymérisation du styrène avec environ 1 % de *p*-divinylbenzène.

V.2.2 Justifier l'intérêt de la réticulation. Pourquoi doit-elle être limitée ?

V.2.3 Les groupements chlorométhyle sont introduits par traitement du polymère avec le chlorométhyléthyléther (1-chloro-2-oxabutane), en présence de SnCl<sub>4</sub>. Proposer un mécanisme.

V.3 Dans une première étape, la glycine, protégée à l'azote par le groupement *tert*-butyloxycarbonyle, et notée Boc-Gly-OH, est mise à réagir avec le polymère en présence d'une base.

V.3.1 Il se forme un ester suivant une réaction dont on précisera le mécanisme.

V.3.2 Expliquer pourquoi la purification du produit obtenu ne nécessite que des lavages avec des solvants appropriés.

V.4 Les étapes suivantes sont conduites de façon automatisée. Chaque cycle fait intervenir deux opérations suivies de lavages répétés :

a) traitement par  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  à froid

b) traitement par un Boc-aminoacide en présence de DCC ou par un Boc-aminoester de para-nitrophényle.

V.4.1 Rappeler le rôle du traitement par  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

V.4.2 Expliquer pourquoi les esters de para-nitrophényle permettent de réaliser la réaction de couplage à la température ambiante, en l'absence de DCC.

V.4.3 Les cycles de couplage sont répétés huit fois avec les aminoacides protégés suivants : Boc-Leu-OH ; Boc-Pro-OH ; Boc-(SBzl)-Cys-OH ; Boc-Asn- $\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  ; Boc-Gln- $\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  ; Boc-Ile-OH ; Boc-(OBzl)-Tyr-OH ; Boc-(SBzl)-Cys-OH.

On précise que les protections des fonctions OH ou SH portées par les chaînes latérales sont assurées par des groupes benzyles et notées (OBzl) ou (SBzl). Ces groupes protecteurs sont stables dans les conditions de la synthèse peptidique mais "clivés" sélectivement par HBr en milieu acétique pour (OBzl) et par le sodium dans l'ammoniac liquide pour (SBzl).

Indiquer, en nomenclature abrégée, la formule du polypeptide totalement protégé.

V.4.4 La phase polymérique solide ainsi obtenue est alors mise en suspension dans le méthanol et le milieu est saturé en ammoniac. Après 24 heures, la suspension est filtrée. Après élimination du solvant et de l'ammoniac, on isole un peptide.

a) Quelle est la liaison qui a été mise en jeu dans cette réaction ?

b) Donner la formule du nouveau peptide obtenu en précisant le mécanisme de la réaction mise en jeu.

V.4.5 La déprotection totale du polypeptide est assurée par traitement avec une solution d'acide acétique saturée en acide bromhydrique, puis par réaction avec une solution de sodium dans l'ammoniac liquide. Formule brute :  $C_{43}H_{68}N_{12}O_{12}S_2$ .

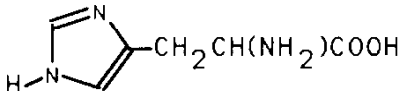
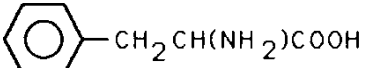
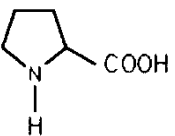
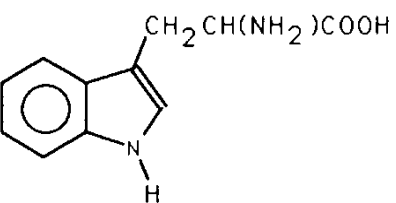
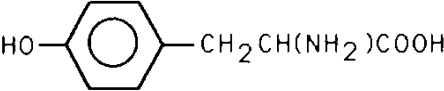
Donner, en nomenclature abrégée la formule de ce peptide.

V.4.6 L'ocytocine, de formule brute  $C_{43}H_{66}N_{12}O_{12}S_2$ , est enfin isolée par traitement de ce peptide avec un courant d'oxygène durant 8 heures.

- a) Quel est le rôle joué par l'oxygène ?
- b) Donner, en nomenclature abrégée, la formule de l'ocytocine.

## ANNEXE

## Amino-acides naturels

| Structure                                                                                                  | Nom              | Abréviation |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------|
| $\text{CH}_3\text{-CH(NH}_2\text{)COOH}$                                                                   | Alanine          | Ala         |
| $\begin{array}{c} \text{HN=CNH(CH}_2\text{)}_3\text{-CH(NH}_2\text{)COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | Arginine         | Arg         |
| $\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)COOH}$                                                      | Asparagine       | Asn         |
| $\text{HOOCCH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)COOH}$                                                               | Acide aspartique | Asp         |
| $\text{HSCH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)COOH}$                                                                 | Cystéine         | Cys         |
| $\text{H}_2\text{NCO(CH}_2\text{)}_2\text{-CH(NH}_2\text{)COOH}$                                           | Glutamine        | Gln         |
| $\text{HOOC(CH}_2\text{)}_2\text{-CH(NH}_2\text{)COOH}$                                                    | Acide glutamique | Glu         |
| $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$                                                                        | Glycine          | Gly         |
|                           | Histidine        | His         |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH-CH(NH}_2\text{)COOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$    | Isoleucine       | Ile         |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)COOH}$                                                  | Leucine          | Leu         |
| $\text{H}_2\text{N(CH}_2\text{)}_4\text{-CH(NH}_2\text{)COOH}$                                             | Lysine           | Lys         |
| $\text{CH}_3\text{S(CH}_2\text{)}_2\text{-CH(NH}_2\text{)COOH}$                                            | Méthionine       | Met         |
|                         | Phénylalanine    | Phe         |
|                         | Proline          | Pro         |
| $\text{HOCH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)COOH}$                                                                 | Sérine           | Ser         |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH(NH}_2\text{)COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$                 | Thréonine        | Thr         |
|                         | Tryptophane      | Trp         |
|                         | Tyrosine         | Tyr         |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH(NH}_2\text{)COOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$               | Valine           | Val         |



**SESSION DE 1993**

---

**concours externe  
de recrutement de professeurs agrégés**

---

**section : sciences physiques**

option : chimie

épreuve B : composition de physique

**Durée : 4 heures****MATÉRIEL À PRÉVOIR :**

*Calculatrice de poche — y compris calculatrice programmable et alphanumérique — à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*

*L'usage de tout ouvrage de référence et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.*

*Les candidats composeront sur du papier de composition quadrillé 5 × 5*

## PROBLEME 1

Les grandeurs vectorielles sont notées en caractères gras: **NP** signifie vecteur NP.

En coordonnées polaires  $(r, \theta)$ ,

le gradient d'un champ scalaire  $U(r, \theta)$  a pour expression:  $\mathbf{A} = \text{grad } U = \begin{cases} A_r = \frac{\partial U}{\partial r} \\ A_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial \theta} \end{cases}$

### DISTRIBUTION DIPOLAIRE. APPLICATIONS.

Ce problème a pour but d'établir, à l'aide du modèle du doublet électrostatique, les propriétés essentielles du dipôle électrostatique, puis d'utiliser ces résultats pour interpréter certaines expériences classiques d'électrostatique et finalement introduire la notion de forces de Van der Waals.

#### PARTIE 1. DIPOLE ELECTROSTATIQUE : POTENTIEL ET CHAMP CREES.

On étudie le doublet formé de deux charges ponctuelles opposées  $+q$  au point P et  $-q$  au point N ( $q > 0$ ), la distance NP a pour valeur  $a$ .

On s'intéresse au potentiel créé en un point M situé à grande distance de cette distribution.

- 1) Justifier le fait qu'on peut restreindre l'étude aux points M situés dans un seul plan contenant les points N et P.

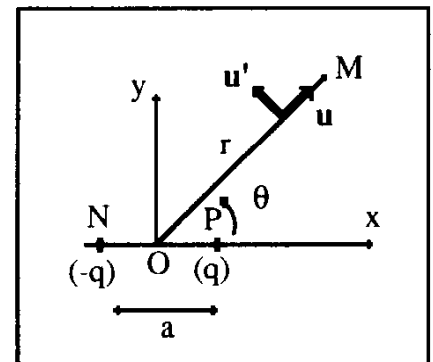


fig. 1

Dans la suite on utilisera les coordonnées polaires  $M(r, \theta)$  (fig.1)

- 2) Montrer, en utilisant la notion de développement limité ( $r \gg a$ ), que le potentiel a pour valeur

$$\text{approchée, au point M, } V = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{u}}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{p \cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$\text{avec le moment dipolaire } \mathbf{p} = p\mathbf{u}_x = q\mathbf{NP} = qa\mathbf{u}_x \text{ et } \mathbf{u} = \frac{\mathbf{OM}}{|\mathbf{OM}|}$$

- 3) En déduire, dans les mêmes conditions, les expressions des composantes  $E_r$  et  $E_\theta$  du champ électrostatique au point M.
- 4) Comparer les expressions du potentiel et du champ, créés par ce dipôle, à celles obtenues pour une charge ponctuelle.

### 5) Généralisation.

a) Soit un ensemble de charges ponctuelles  $q_i$  situées aux points  $A_i$  dans un volume fini, telles que  $\sum_i q_i = 0$ .

Soit  $\mathbf{p} = \sum_i q_i \mathbf{OA}_i$  le moment dipolaire, supposé non nul, de cette distribution. (O un point fixe dans le volume contenant les charges) (fig. 2)

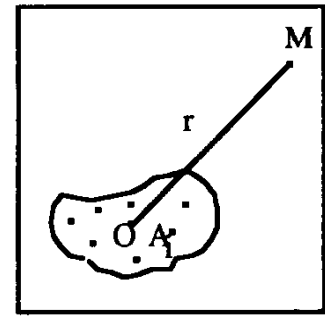


fig. 2

Montrer qu'à grande distance, c'est à dire en un point M tel que  $r = |\mathbf{OM}|$  avec  $\forall i, r \gg |\mathbf{OA}_i|$ , le potentiel créé par cette distribution a la même expression approchée que pour le doublet précédent.

### b) Propriétés du moment dipolaire.

-b.1. Vérifier que la valeur du moment dipolaire, pour la distribution précédente, est indépendante du choix de l'origine O.

-b.2. Montrer que la définition du moment dipolaire donnée en 5.a est bien compatible avec celle donnée dans le cas du doublet.

### c) Interprétation à l'aide des barycentres.

On note  $q_+$  la somme des charges positives et  $q_- = -q_+$  la somme des charges négatives,  $G_+$  le barycentre des charges positives (barycentre des positions des charges positives affectées de la valeur des charges) et  $G_-$  le barycentre des charges négatives.

- c.1. Montrer que  $\mathbf{p} = q_+ \mathbf{G}_- \mathbf{G}_+$ . En déduire qu'on peut ainsi se ramener au modèle du doublet.

- c.2. Soit une distribution de charge globale nulle, pour laquelle le moment dipolaire est également nul.

- c.2.1 Montrer, sans calcul explicite, qu'à grande distance le potentiel décroît plus rapidement que dans le cas d'une distribution dipolaire.

- c.2.2 Comment peut-on reconnaître à l'aide de la notion de barycentre une distribution de ce type?

### 6) Applications.

a) Comparer la variation du potentiel en fonction de la distance pour les systèmes suivants :

Ion sodium  $\text{Na}^+$ , atome d'argon, molécule de chlorure d'hydrogène, molécule de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  (dont la répartition des charges est modélisée par le schéma ci-contre. (fig.3))

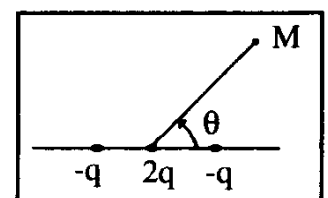


fig.3

b) Moment dipolaire des molécules.

- b.1. Pour les molécules, on mesure souvent le moment dipolaire en Debye  
(1 Debye  $\approx 1/3 \cdot 10^{-29}$  C.m). Justifier le choix de cette unité.
- b.2. Quel renseignement, sur la géométrie des molécules, peut-on déduire des données suivantes:

|        |                    |                   |                      |
|--------|--------------------|-------------------|----------------------|
| -b.2.1 | dioxyde de carbone | CO <sub>2</sub>   | moment dipolaire nul |
|        | dioxyde de soufre  | SO <sub>2</sub>   | 1,63 Debye           |
| -b.2.2 | Chlorure d'arsenic | AsCl <sub>3</sub> | 1,59 Debye           |
|        | trioxyde de soufre | SO <sub>3</sub>   | moment dipolaire nul |

- b.3. On obtient pour les trois isomères du dichlorobenzène, les moments dipolaires suivants :

$$P_1 = 2,7 \text{ Debye}, \quad P_2 = 1,5 \text{ Debye}, \quad P_3 = 0.$$

Indiquer les isomères correspondants en justifiant votre choix.

DANS TOUTE LA SUITE ON JUSTIFIERA LES DIFFERENTES FORMULES A L'AIDE DU MODELE DU DOUBLET.

**PARTIE 2. INTERACTION AVEC UN CHAMP EXTERIEUR UNIFORME.**

Soit un doublet électrostatique (dipôle permanent  $\mathbf{p}$ ) placé dans un champ extérieur uniforme  $\mathbf{E}$  de direction quelconque.

- 1) Déterminer l'énergie potentielle d'interaction  $U_p$  du doublet avec ce champ, en fonction de  $q$  et des potentiels aux points N et P, puis exprimer le résultat en fonction du moment dipolaire  $\mathbf{p}$  et du champ  $\mathbf{E}$ .
- 2) Quelle est la résultante des forces exercées sur le dipôle par le champ  $\mathbf{E}$ ?
- 3) Quelle est la résultante des moments exercés sur le dipôle par le champ  $\mathbf{E}$ ?
- 4) Applications.

En utilisant les résultats précédents montrer que, si le dipôle peut se déplacer, il va s'orienter de telle manière que  $\mathbf{p}$  soit colinéaire à  $\mathbf{E}$ .

**PARTIE 3. INTERACTION AVEC UN CHAMP EXTERIEUR NON UNIFORME.**

Le champ extérieur n'est plus uniforme.

- 1) On admet que l'effet principal correspond encore à une orientation de  $\mathbf{p}$  suivant la direction et le sens de  $\mathbf{E}$ . On prend  $\mathbf{E}$  dirigé suivant l'axe Ox.

Montrer que dans cette situation la résultante des forces a pour expression  $\mathbf{F} = p \frac{\partial E_x}{\partial x} \mathbf{u}_x$ .

Quelle est l'action de cette force?

- 2) Retrouver à partir de l'expression de l'énergie potentielle obtenue à la question 2.1. l'orientation et le sens du déplacement du dipôle.
- 3) Sous l'action d'un champ extérieur un système matériel uniformément neutre peut acquérir un moment dipolaire. Comment appelle-t-on ce phénomène?  
Représenter sur un schéma le champ  $E$  et le moment dipolaire.

#### 4) Applications.

- a) Pour visualiser les lignes de champ électrostatique on utilise parfois un système de conducteurs plongés dans l'huile et on saupoudre la surface de l'huile de grains de semoule. Expliquer le principe de cette expérience.
- b) Pour mettre en évidence l'électrisation par frottement, il est possible de frotter avec un tissu une règle de plastique et d'attirer ensuite de petits morceaux de papier. Justifier cette attraction.

- c) Lorsque qu'on approche une baguette chargée négativement d'un mince filet d'eau on observe un déplacement du jet (cf fig. 4).  
Ce phénomène n'est pas observé avec un écoulement de tétrachlorure de carbone  $CCl_4$ .

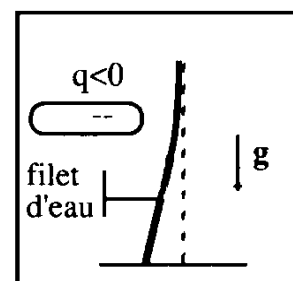


fig.4

-c.1 Justifier ces résultats.

-c.2 Qu'observe-t-on si on utilise une baguette chargée positivement?

#### 5) Forces de Van der Waals.

Les interactions entre dipôles sont à l'origine des forces de Van der Waals. Dans la suite on étudie sommairement deux situations simples dans le but d'obtenir la dépendance de ces forces en fonction de la distance entre les dipôles.

##### a) Interaction d'un dipôle permanent et d'un dipôle induit.

On considère une molécule possédant un moment dipolaire permanent  $p$  dirigé suivant l'axe  $Ox$ .

Sur cet axe se trouve une molécule polarisable à la distance  $x$ . En présence du champ  $E$  créé par le dipôle permanent elle acquiert un moment

dipolaire  $p' = \alpha \epsilon_0 E$ . (fig.5)

Déterminer la force exercée par  $p$  sur  $p'$ .

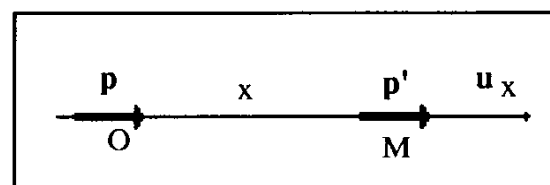


fig.5

b) Interaction de deux dipôles permanents.

On considère deux molécules possédant un moment dipolaire permanent dirigé suivant l'axe Ox ( $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{p}'$ ). Les molécules sont situées sur l'axe Ox à la distance  $x$  l'une de l'autre. Pour évaluer simplement l'ordre de grandeur des interactions on fait l'hypothèse que les moments dipolaires sont soit parallèles, soit antiparallèles, l'agitation thermique permettant d'inverser rapidement ces deux positions relatives (fig.6)

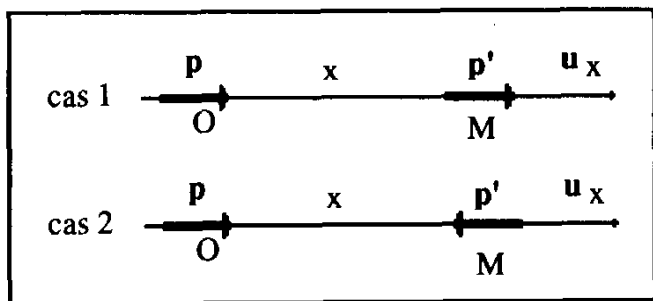


fig.6

- b.1 Exprimer, dans les deux cas, la force exercée par  $\mathbf{p}$  sur  $\mathbf{p}'$ .
- b.2 Calculer la force moyenne, en tenant compte de l'agitation thermique et de la statistique de Boltzmann:

nombre  $n$  de systèmes possédant l'énergie  $U_p$  : 
$$n = A \exp\left(-\frac{U_p}{kT}\right)$$

$T$  température absolue,  $A$  et  $k$  constantes

On supposera que  $\frac{|U_p|}{kT} \ll 1$ .

c) Autre cas.

On observe aussi, la présence de forces de Van der Waals dans l'argon. Donner une explication qualitative de l'origine de ces forces.

d) Conséquences

- d.1 Discuter de l'influence de la distance sur la valeur de ces forces.
- d.2 Indiquer, sans démonstration, l'équation d'état des gaz, prenant en compte l'existence de ce type d'interactions (équation de Van der Waals).

\*\*\*\*\*

## **PROBLEME 2**

### **REALISATION D'UNE ALIMENTATION.**

Le but du problème est la réalisation d'une alimentation réglable permettant la commande de moteurs à aimant permanent.

Ces moteurs qui, dans des conditions normales d'utilisation, absorbent des courants qui doivent être pratiquement constants et d'intensité de l'ordre de 3 ampères sous quelques volts, permettent la commande de mécanismes tels que les sièges et les lève-vitres d'automobiles, les chaises des dentistes, les tables d'opérations chirurgicales,...

La commande d'alimentation se fait à l'aide d'amplificateurs opérationnels (A.O.P.).

*Les connaissances relatives au fonctionnement de l'amplificateur opérationnel en régimes linéaire et saturé sont fournies par l'énoncé.*

Les principales propriétés de ceux-ci utilisées dans la suite font l'objet de la partie 1.

L'association de plusieurs A.O.P. en vue d'obtenir le signal de commande  $s(t)$  voulu constitue la partie 2.

L'étage de puissance qui forme le dernier maillon de la chaîne électronique est étudié à la partie 3 qui peut pratiquement être traitée indépendamment des deux premières.

Les A.O.P utilisés sont supposés idéaux à toutes les fréquences:

- courants d'entrée supposés nuls
- résistance de sortie nulle
- gain en boucle ouverte réel et pratiquement infini.

Les A.O.P. fonctionnent

\*soit en commutation:

tensions de saturation  $V_{sat+} = V_{sat} = +12 \text{ V}$  et  $V_{sat-} = -V_{sat} = -12 \text{ V}$ .

tension de sortie égale à  $\pm V_{sat}$  suivant le signe de la tension différentielle d'entrée  $\varepsilon$ .

\*soit en régime linéaire:

tension différentielle d'entrée  $\varepsilon$  nulle.

**N.B:** Les notations sont précisées sur les schémas.

Pour ne pas les alourdir, celles utilisées dans les questions de la partie 1 sont indépendantes entre elles, et indépendantes de celles utilisées dans la suite du problème.

## **PARTIE 1. MONTAGES ELEMENTAIRES.**

### **1) L'A.O.P. en régime linéaire.**

#### **a) Amplificateur inverseur.**

Etablir la relation entre les tensions  $s(t)$  et  $e(t)$  pour le montage ci-contre.

(figure 1)

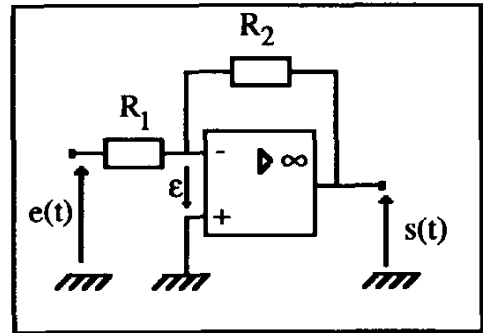


fig.1

#### **b) Intégrateur.**

Montrer que  $s(t) = -\frac{1}{RC} \int_0^t e(t') dt'$  pour un état particulier du condensateur à  $t=0$  que l'on précisera.

(figure 2)

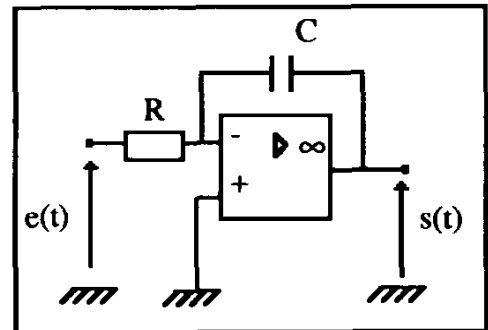


fig.2

### **2) L'A.O.P. en commutation.**

a) Justifier le nom de comparateur donné au montage ci-contre. (figure 3).

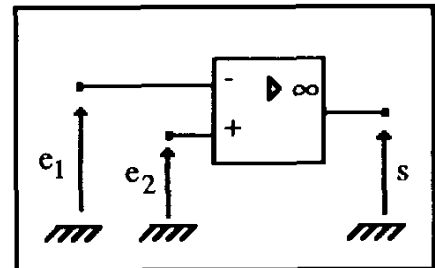


fig.3

#### **b) Le multivibrateur astable.**

A partir d'un état initial arbitraire, par exemple:  $s(t=0) = V_{sat+} = 12 \text{ V}$  et condensateur déchargé (tension entre ses armatures  $u_C(t=0)$  nulle), justifier qualitativement, c'est-à-dire sans aucun calcul, l'évolution de la tension entre les armatures du condensateur  $u_C(t)$  et de la tension de sortie  $s(t)$ .

En déduire que  $s(t)$  est un signal rectangulaire alternatif  $\pm 12 \text{ V}$ .

On pourra admettre sans démonstration pour la suite du problème que la période de  $s(t)$  vaut:

$$T = 2RC \ln\left(1 + 2 \frac{R_1}{R_2}\right)$$

ln désignant la fonction logarithme népérien.

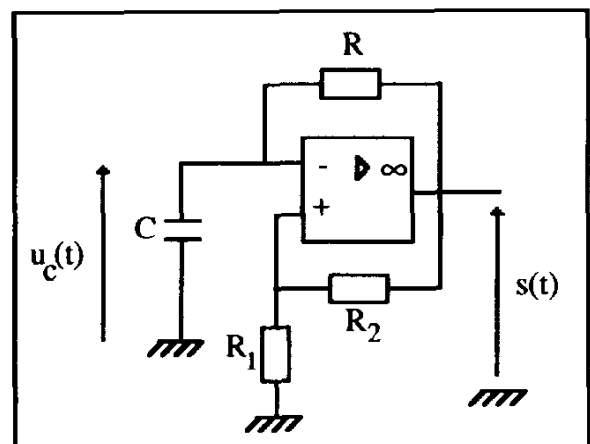


fig.4



**PARTIE 2. KIT.**

On réalise le montage représenté figure 5.

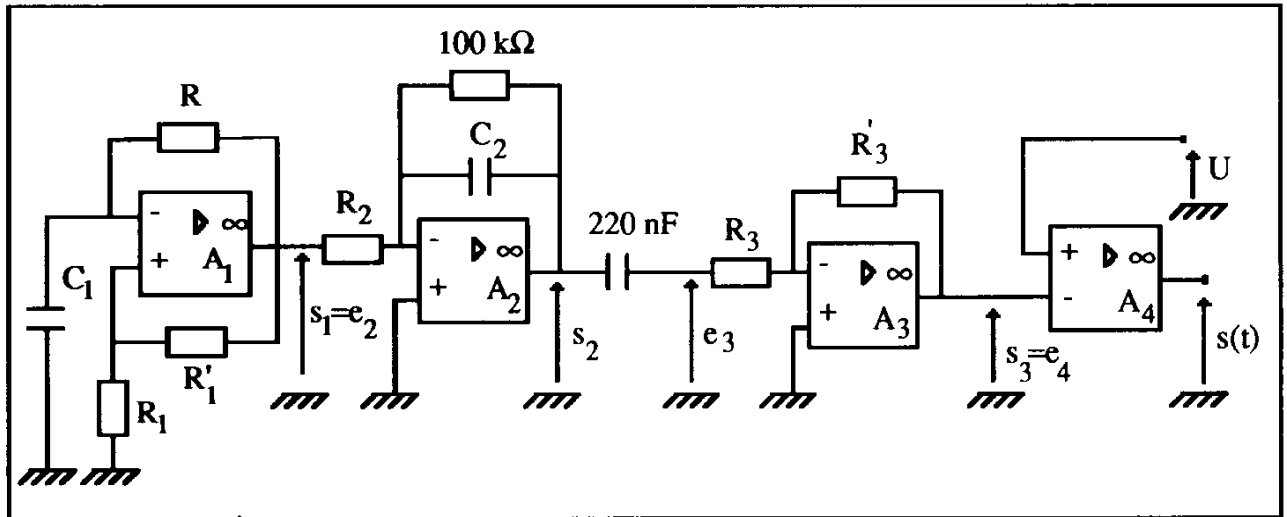


fig. 5

Valeurs:

$C_1 = 27 \text{ nF}$

$R_2 = 10 \text{ k}\Omega$

$R_3 = 10 \text{ k}\Omega$

$R = 4,7 \text{ k}\Omega$

$C_2 = 10 \text{ nF}$

$R'_3 = 68 \text{ k}\Omega$

$R_1 = 1 \text{ k}\Omega$

$R'_1 = 10 \text{ k}\Omega$

On ne tient pas compte de la résistance habituelle de  $100 \text{ k}\Omega$ .

Le condensateur de liaison de capacité  $220 \text{ nF}$  a une impédance négligeable aux fréquences utilisées et bloque une éventuelle composante continue:  $e_3$  est donc alternatif et identique à  $s_2$  à une constante additive près.

- 1) Reconnaître sur le schéma chacun des 4 montages précédents, en précisant pour chacun d'eux l'A.O.P. concerné ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  ou  $A_4$ )
- 2) Montrer en utilisant les résultats de la partie 1, que  $s_3(t)$  est une tension triangulaire, alternative et symétrique de fréquence  $f = \frac{1}{T} = 21,6 \text{ kHz}$ , variant entre les valeurs extrêmes  $-U_3$  et  $+U_3$ , où  $U_3$  représente une tension positive dont on précisera la valeur.
- 3)  $U$  est une tension continue réglable telle que  $|U| < U_3$   
Justifier, en comparant  $s_3$  et  $U$ , que  $s(t)$  est une tension rectangulaire  $\pm 12 \text{ V}$ :  
 $s(t) = +12 \text{ V}$  pendant une fraction  $\alpha$  de la période  $T$  (durée  $\alpha T$ )  
 $s(t) = -12 \text{ V}$  pendant une fraction  $(1-\alpha)$  de la période  $T$ .  
 Le rapport cyclique  $\alpha$  étant réglable à l'aide de  $U$ .  
 Vérifier très simplement que pour  $U = 5 \text{ V}$ ,  $\alpha$  vaut sensiblement  $0,76$ .

### **PARTIE 3. L'ETAGE DE PUISSANCE.**

Le signal  $s(t)$  attaque un montage DARLINGTON de puissance, dont la structure interne représentée dans le carré importe peu et qui fonctionne en commutation, c'est à dire:

- a) si  $s(t) > 0$ ,  $U_{CT} = 0$ , le DARLINGTON est saturé.  
Tout se passe comme si le point C était à la terre.
- b) si  $s(t) < 0$ , le DARLINGTON est bloqué.  
Tout se passe comme si le circuit était ouvert entre C et T.

Les différentes tensions (en dehors bien entendu des tensions d'alimentation) ne sont pas continues. Pour que le moteur fonctionne correctement (sans à coups), il faut que le courant varie le moins possible.

Le moteur utilisé a une force contre-électromotrice  $e$  constante dans le temps et proportionnelle à la vitesse de rotation  $\omega$  de son arbre:  $e = k\omega$  avec  $k = 0,07$  S.I.

Il est monté en série avec une bobine inductive de coefficient d'auto-inductance  $L = 10$  mH.

L'ensemble moteur bobine est assimilable à une source de tension de f.e.m.  $e$  orientée comme indiqué sur la figure 6, une inductance  $L$  et une résistance  $r$  supposée faible disposées en série. On suppose que la bobine est suffisamment inductive pour que le courant qui traverse l'ensemble moteur- bobine ne s'annule jamais. Ce courant  $i$  a donc toujours pour sens réel celui indiqué sur la figure 6.

La diode  $D$  branchée en parallèle est supposée idéale: tension de seuil dans le sens passant prise égale à 0.

L'alimentation se fait à l'aide d'un générateur de tension de f.e.m.  $E = 12$  V pouvant débiter plusieurs ampères.

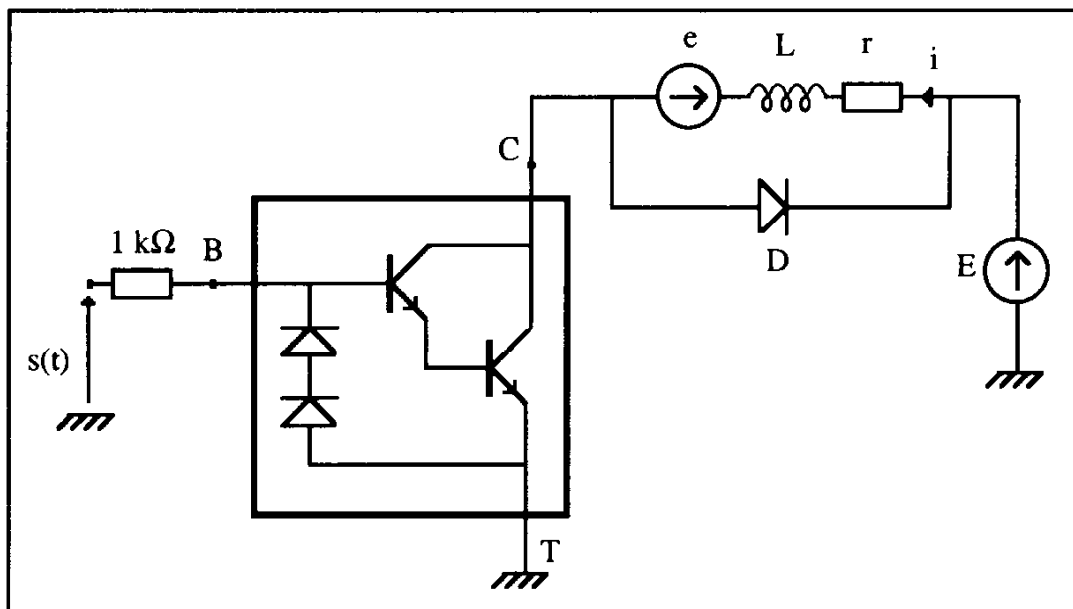


fig.6

1) Ecrire les équations différentielles que vérifie  $i(t)$  pendant les fractions  $\alpha$  (DARLINGTON saturé) et  $1-\alpha$  (DARLINGTON bloqué) de la période  $T$ . Pourquoi la fonction  $i(t)$  est-elle continue ?

Dans la suite du problème, on suppose que la tension  $r_i$  est constamment négligeable; on pourra donc poser  $r_i = 0$ .

On s'intéresse au régime permanent c'est-à-dire périodique.

On appellera  $I_m$  la valeur de  $i$  au début de la phase de saturation du DARLINGTON et  $I_M$  celle au début de la phase de blocage.

2) Montrer que, dans ces conditions, la courbe représentant les variations de  $i$  en fonction du temps est constituée de segments de droite de pente  $\frac{E-e}{L}$  et  $-\frac{e}{L}$ .

Montrer que  $\alpha = \frac{e}{E}$  et conclure que le réglage de  $U$  défini dans la partie 2 permet le contrôle de la vitesse angulaire  $\omega$  du moteur.

Application numérique:  $U = 5V$ ; calculer  $\omega$  en tours par minute.

3) Discussion:

a) Montrer que  $I_M - I_m = \frac{E\alpha(1-\alpha)}{Lf}$ ,  $f$  étant la fréquence de 21,6 kHz donnée dans la partie 2. Faire l'application numérique et conclure si l'on sait que l'ordre de grandeur des intensités absorbées par le moteur est de 3 A. On rappelle que  $U = 5V$  donc  $\alpha$  sensiblement égal à 0,76. Pourquoi choisit-on des fréquences  $f$  relativement élevées ? Par quoi est-on limité ?

b) Quelle est la puissance dissipée dans le DARLINGTON ?

4) On suppose  $\dot{U}$  de la forme  $U = U_0 - \beta\omega$  avec  $\beta > 0$  et  $U_0$  constant,  $\omega$  étant la vitesse angulaire de rotation du moteur.

a) Comment peut-on obtenir une tension continue proportionnelle à la vitesse de rotation du moteur ?

Comment peut-on obtenir  $U$  ?

b) Que se passe-t-il si  $\omega$  a tendance à augmenter ou à diminuer ? Quel est l'intérêt d'un tel montage ?

\*\*\*\*\*

**SESSION DE 1993**

---

**concours externe  
de recrutement de professeurs agrégés**

---

**section : sciences physiques**

option : chimie

épreuve C  
composition de chimie (applications)**Durée : 6 heures****MATÉRIELS À PRÉVOIR :**

*Calculatrice de poche — y compris calculatrice programmable et alphanumérique — à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*

*L'usage de tout ouvrage de référence et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.*

*Les candidats composeront sur du papier quadrillé 5 × 5*

On se propose d'examiner dans ce problème différents aspects des ions métalliques selon leur position dans le tableau périodique. Chaque partie envisage l'étude de métaux de blocs différents, S, P, D et F et est indépendante des autres. Une brève introduction sur la classification périodique précède le problème et fournit l'occasion de rappeler certaines définitions. Dans toutes les parties, une progression dans la difficulté des questions est respectée.

Certaines questions pourraient admettre des développements plus ou moins longs. Une limite en nombre de mots est alors imposée; cette valeur est approximative, mais le jury **ignorer**a ce qui dépasse cette limite dans le cas de réponse prolixe. Dans ce type de réponse, un effort de rédaction sera apprécié.

La constante suivante peut être utilisée :

Constante du gaz parfait  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

La fonction logarithme népérien sera notée  $\ln$  et la fonction logarithme en base 10 :  $\text{Log}$ .

Les graphes demandés seront faits en utilisant le quadrillage normal de la copie.

## PARTIE I

### GENERALITES SUR LA CLASSIFICATION PERIODIQUE

La spectroscopie de l'atome d'hydrogène permet une étude de la structure de l'atome. Un atome d'hydrogène excité émet de la lumière dont l'analyse montre qu'elle est formée de raies et non d'un continuum lumineux.

1) Rappeler ce que cela signifie quant à la structure de l'atome (moins de 100 mots).

2) Ces raies sont groupées en séries bien séparées ; pour une série donnée, la valeur de  $n_1$  (voir les notations de la formule de Rydberg ci-dessous rappelée) est constante. Dans la série de Balmer, 4 des raies observées ont les nombres d'onde suivants (en  $\text{cm}^{-1}$ ) :

15 250 ; 20 570 ; 23 040 et 24 380.

La formule de Rydberg

$$\sigma = 109\,677 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

donne le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$  des raies émises par l'atome d'hydrogène.

Quelles sont les valeurs de  $n_1$  et de  $n_2$  pour les 4 raies de la série de Balmer données ci-dessus ?

3) Quelle est la signification de  $n_1$  et de  $n_2$ , et en particulier, quel est le rapport entre  $n_1$ ,  $n_2$  et le tableau périodique (moins de 100 mots) ?

4) La série de Balmer possède-t-elle des raies d'énergie plus grandes ou plus petites que celles dont les valeurs sont données ci-dessus ? Précisez votre réponse avec une ou deux valeur(s) numérique(s).

5) Les niveaux électroniques relatifs au nombre quantique principal  $n$ , mis en évidence dans la spectroscopie de l'atome d'hydrogène, sont en fait dégénérés. Cette dégénérescence est partiellement levée dans le cas où l'hydrogène est remplacé par un autre atome.

5-a) Quelle est l'origine de cette levée de dégénérescence ?

5-b) Quelle était la valeur de cette dégénérescence en fonction de  $n$  ?

5-c) Quel est le rapport entre cette valeur et la classification périodique ?

6) La spectroscopie d'absorption des seuls électrons  $d$  de l'ion  $V^{3+}$  fait apparaître un certain nombre de niveaux électroniques :

6-a) Lesquels (on négligera l'action du couplage spin-orbite) ?

6-b) Quel est le terme fondamental ?

6-c) Pour ce terme, quelle est l'influence du couplage spin-orbite ?

6-d) Pour quels éléments le couplage spin-orbite prend-il une grande importance ?

## PARTIE II

### LE BLOC S

0) La chimie de coordination des éléments du bloc S a pris un essor certain à partir des années 1960 et fut récompensée par un prix Nobel en 1987. Nommer l'un des récipiendaires de cette distinction.

1) Cette chimie de coordination s'explique assez bien à l'aide des rayons ioniques. Comment définit-on un rayon ionique ? (moins de 60 mots).

2) Pour le ligand macrocyclique dicyclohexyl-18-couronne-6,  $L$ , on étudie l'équilibre :



La constante de cet équilibre,  $K$ , est précisée dans le tableau ci-dessous :

| $M^{n+}$        | rayon ionique<br>(nm) | Log K<br>(dans l'eau, à<br>298K) | $\Delta H^\circ$<br>(kJ.mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S^\circ$<br>(J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|-----------------------|----------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Li <sup>+</sup> | 0,068                 | 0,4                              |                                             |                                                             |
| Na <sup>+</sup> | 0,096                 | 1,2                              |                                             |                                                             |
| K <sup>+</sup>  | 0,130                 | 2,1                              | -16,2                                       | -16,0                                                       |
| Rb <sup>+</sup> | 0,150                 | 1,5                              | -13,9                                       | -17,5                                                       |
| Cs <sup>+</sup> | 0,168                 | 1,1                              |                                             |                                                             |

2-a) L'évolution des valeurs des rayons paraît-elle normale ? (justifier brièvement).

2-b) Quelle évolution peut-on attendre pour ce paramètre dans la série des trois ions suivants : sodium, magnésium, aluminium ? (moins de 80 mots).

3-a) Dans le cas du potassium, ces valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont-elles en conformité avec la valeur de la constante d'équilibre ?

3-b) En supposant  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  indépendants de la température, calculer la valeur de LogK à 80°C pour le potassium.

4) On dissout 0,10 mole de chlorure de rubidium, 0,10 mole de ligand L et 0,02 mole du complexe chlorure de dicyclohexyl-18-couronne-6 rubidium (I) dans 100 mL d'eau.

4-a) Ce système évolue-t-il dans le sens de l'association ou de la dissociation ?

4-b) Dans quelle quantité d'eau aurait-il fallu dissoudre ces mêmes quantités de composés chimiques pour que le système ait été à l'équilibre ?

5-a) Le tracé de la courbe  $\text{LogK} = f(\text{rayon atomique})$  met en évidence un maximum. En donner une interprétation.

5-b) L'interprétation donnée peut-elle être confirmée par les valeurs expérimentales suivantes : (pour les ions ci-dessous, la première valeur est le rayon ionique en nm et la deuxième la valeur de LogK dans l'eau à 298 K) : (Hg<sup>2+</sup> ; 0,110 ; 2,7) ; (Sr<sup>2+</sup> ; 0,112 ; 3,3) ; (Pb<sup>2+</sup> ; 0,120 ; 5,0) ; (Ba<sup>2+</sup> ; 0,132 ; 3,6)

5-c) Quels autres paramètres expérimentaux, non nécessairement mentionnés dans ce problème, pourraient être explorés pour valider cette interprétation de la valeur de la constante d'équilibre entre un ion métallique et un macrocycle ? (moins de 200 mots)

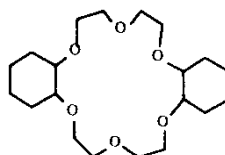
Dans ce qui suit, on se limite à la complexation de l'ion potassium.

6) Ce ligand L est préparé par hydrogénation catalytique du dérivé dibenzo-correspondant. Pour chaque cycle cyclohexyle, les oxygènes portés par les atomes de carbone C1 et C2 sont en position *cis*. On ne recense donc que deux isomères pour ce ligand ; ils sont nommés respectivement *cis-syn-cis* (appelé isomère A) et *cis-anti-cis* (appelé isomère B).

Pour chacun de ces deux isomères, donner une représentation de Newman de ces complexes en prenant pour axes de projection les liaisons C-C des cyclohexyles dont les carbones sont fonctionnalisés.

Remarque : On admettra que pour l'isomère A, les plans moyens cyclohexyles forment un angle (on prendra un angle droit), et pour l'isomère B, ces mêmes plans sont parallèles. (Le jury appréciera des représentations soignées). On pourra alléger les figures en ne dessinant aucun hydrogène, à l'exception de ceux liés aux atomes de carbone C1 et C2 de chaque cyclohexyle.

On rappelle la formule du ligand :



7) Dédurre de ces représentations qu'un des deux complexes (obtenus avec l'isomère A et avec l'isomère B) est plus solvaté que l'autre.

8) La formation de tels complexes peut être thermodynamiquement décomposée en une succession d'étapes : (1) désolvatation complète de l'ion potassium, (2) complexation par le ligand, (3) solvation du complexe formé à la deuxième étape.

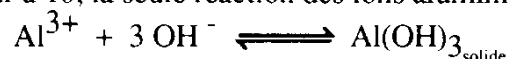
8-a) En suivant l'analyse précédente, comparer les valeurs  $\Delta H^\circ$  et des  $\Delta S^\circ$  de chacun des deux complexes obtenus à partir des ligands isomères A et B.

8-b) Quelle(s) hypothèse(s) est-on amené à formuler lors d'une telle comparaison ?

### PARTIE III

#### BLOC P

On prépare une solution en dissolvant  $a_0$  mole de chlorure d'aluminium dans une solution aqueuse acide contenant initialement  $a_0$  mole de chlorure d'hydrogène ; on prendra  $a_0 = 10^{-2,3}$ . Le volume de cette solution est porté à un litre avec de l'eau pure. Comme pour un dosage, on ajoute goutte à goutte une solution très concentrée de soude de telle sorte que le volume total du système reste pratiquement constant. On admet que tant que le pH de ce système reste inférieur à 10, la seule réaction des ions aluminium est :



On appelle  $x$  la concentration en ion sodium pendant le dosage.

1-a) Dédurre du produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium  $K_s = 10^{-32,3}$  une inégalité qui définit la limite d'un domaine D1 de non précipitation.

1-b) Calculer  $x_1$ , valeur limite supérieure de ce domaine.



2-a) Etablir, au sein de D1, l'équation qui donne le pH en fonction de x.  
 2-b) En déduire la valeur numérique de la dérivée de cette fonction à la limite supérieure de D1.

3) On appelle D2 le domaine commençant en  $x_1$  et s'étendant vers les valeurs de x supérieures.

3-a) Déterminer l'expression du pH en fonction de x dans ce domaine.

3-b) Il apparaît dans le calcul une limite supérieure  $x_2$  à ce domaine. Déterminer  $x_2$  et donner sa signification physique.

3-c) Quelle est la dérivée en  $x_1$  de l'expression du pH trouvée pour D2.

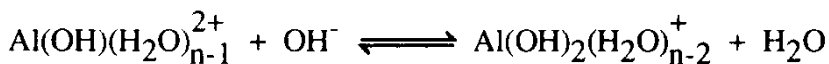
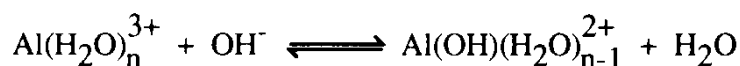
4-a) Tracer l'évolution théorique complète du pH lors de ce dosage, en se limitant aux domaines D1 et D2.

4-b) Sans faire de calcul, mais en rappelant les propriétés acido-basiques de l'ion aluminium, tracer en pointillé l'évolution théorique du pH au delà de D2.

4-c) Donner la signification physique des domaines D1, D2 et de celui (ou ceux) introduit(s) dans le prolongement proposé en pointillé.

5) La courbe réelle obtenue lors d'un tel dosage est en fait significativement différente.

Afin d'interpréter cette différence, le modèle de la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium est affiné. L'aluminium est en fait considéré, dans l'eau, comme solvaté par n molécules d'eau constituant la sphère interne de solvation. Cette espèce évolue avec le pH suivant les équilibres successifs :



On appelle A0, A1 et A2 les espèces tri-, di- et mono-cationique de l'aluminium respectivement. A3 est le trihydroxyde d'aluminium. K1, K2 et K3 sont les constantes des trois équilibres ci-dessus.

5-a) Quelle relation existe-t-il entre K1, K2, K3 et Ks ?

5-b) Proposer un système d'équations qui permettrait d'obtenir l'expression  $\text{pH} = f(x, K1, K2, K3)$ .

5-c) Le problème serait en fait de trouver K1, K2 et K3 connaissant la courbe expérimentale. Proposer, ou décrire, un algorithme simple permettant d'établir un programme (non demandé) qui, par approches successives, conduirait à l'obtention d'un jeu de paramètres K1, K2 et K3 correspondant à ce système.

5-d) Même à force ionique constante, la détermination de K1, K2 et K3 est en fait dépendante de la concentration initiale en ion aluminium. Proposer une interprétation possible de cette dépendance.

6) Dans le procédé Bayer d'obtention de l'alumine à partir de la bauxite, le minerai est traité sous pression et à 166°C par une solution concentrée de soude. Après décantation et filtration, certaines impuretés sont éliminées sous forme de boues. La solution basique résultante est diluée etensemencée par de l'alumine. Environ 70% de l'alumine précipite ainsi sous forme hydratée. Après séparation, la solution de soude diluée obtenue est concentrée, puis recyclée et réintroduite au premier stade du procédé pour une nouvelle attaque du minerai.

Commenter ce procédé à la lumière de la courbe proposée en 4 ; (moins de 150 mots)

## PARTIE IV

### BLOC D

Les métaux du bloc D possèdent de nombreuses propriétés dues à leurs électrons d ; parmi ces propriétés, il y a le paramagnétisme. Nous nous intéresserons ici à des complexes de structure octaédrique. On rappelle que la formule du spin seul donne le moment magnétique effectif d'un complexe  $\mu$  exprimé en magnétons de Bohr (M.B.) en fonction du nombre n d'électrons célibataires :

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

1) Les 5 niveaux dégénérés des orbitales d de l'ion libre se scindent en deux niveaux distincts sous l'effet du champ octaédrique des ligands. Dans le cas du titane (III) qui ne possède qu'un électron d, donner une représentation simple de cette séparation en deux niveaux. On pourra fournir une représentation graphique, dans ce cas, elle devra être suffisamment légendée pour être explicite.

2-a) Le chrome (II) possède 4 électrons d ; quelles sont les deux structures électroniques possibles pour un complexe octaédrique du chrome (II).

2-b) La réaction dans l'éthanol du dichlorure de chrome avec trois équivalents d'éthylène diamine ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) donne un complexe dont le moment magnétique est 4,96 M.B.. En déduire la structure électronique du chrome dans ce complexe ; discuter.

3) Afin de calculer la susceptibilité magnétique d'un complexe, on se limitera à un système dont le niveau fondamental possède la multiplicité de spin S. On négligera les niveaux électroniques plus élevés en énergie.

3-a) Quelle est la dégénérescence d'un tel niveau électronique ?

En présence d'un champ magnétique externe H, on admet que la levée de dégénérescence est totale. Chaque niveau d'énergie  $E_i$  contribue au moment magnétique total par un moment partiel  $\mu_i$  :

$$\mu_i = - \frac{\partial E_i}{\partial H}$$

Le moment magnétique est donc obtenu par la formule :

$$M = \frac{N \sum_{i=-S}^S \mu_i \cdot \exp(-E_i/kT)}{\sum_{i=-S}^S \exp(-E_i/kT)}$$

où **N** est le nombre d'Avogadro.

3-b) Justifier cette formule, en précisant en particulier l'origine des termes exponentiels.

3-c) Sachant que chaque niveau est espacé de  $g\beta H$  ( $g \approx 2,0$  étant le facteur de Landé,  $\beta$  le magnéton de Bohr et  $H$  le champ magnétique appliqué), exprimer  $M$ .

3-d) En admettant que le terme  $g\beta H$  est petit devant l'énergie d'origine thermique, proposer un développement au premier ordre de cette expression.

3-e) En admettant que la somme des carrés des  $n$  premiers entiers est égale à  $n(n+1)(2n+1)/6$  (relation arithmétique qui se démontrerait simplement par récurrence), simplifier cette expression.

3-f) La susceptibilité magnétique étant (par définition)  $\chi = M/H$ , montrer que pour un tel système, la loi de Curie est vérifiée.

3-g) La formule obtenue est un cas particulier d'une formule plus générale ; de quelle formule très générale s'agit-il ?

3-h) Le moment magnétique effectif en unité M.B. étant :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3\chi kT}{N \beta^2}}$$

retrouver la formule donnant le moment magnétique effectif en fonction du nombre  $n$  d'électrons célibataires.

## PARTIE V

### BLOC F

La réaction en solution aqueuse du nitrate de thorium ( ${}^{232}_{90}\text{Th}$ ) avec au moins deux équivalents d'acide oxalique ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) conduit à la précipitation de l'oxalate de thorium, composé **A**. Après filtration et séchage, **A** est pyrolysé pour donner de l'oxyde de thorium, composé **B**, après un départ de deux équivalents de  $\text{CO}_2$  et de deux équivalents de  $\text{CO}$  par mole de **B** obtenu. En présence de vapeur de tétrachlorure de carbone, **B** donne à  $650^\circ\text{C}$  du tétrachlorure de thorium plus des composés oxychlorocarbonés, sans intérêt pour cette synthèse.

Par ailleurs, on ajoute goutte à goutte, à  $-30^{\circ}\text{C}$ , sur une suspension de 3,9 g de sable de potassium (masse molaire 39,1) dans le THF, 5,2 g de cyclooctatétraène. Cette réaction, ainsi que les suivantes, doit être réalisée en atmosphère parfaitement anhydre et sans oxygène. Il se forme le composé organopotassique  $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8$  avec un rendement que l'on supposera quantitatif. La solution résultante est ajoutée à une suspension de 0,05 mole de tétrachlorure de thorium dans le THF, maintenue à la température d'un bain neige carbonique-acétone. Après addition, la solution est lentement ramenée à température ambiante et le solvant est évaporé. Après sublimation du résidu sous vide poussé, on obtient une fine poudre jaune. Le spectre de masse de ce composé conduit aux pics suivants :  $m/e = 440$  ; 336 et 104. L'analyse aux rayons X montre que ce composé possède une structure sandwich éclipcée.

1) Calculer géométriquement les angles d'un octaèdre régulier. Application : le cyclooctatétraène est-il plan ? Proposer une représentation en perspective de ce composé.

2-a) Les informations expérimentales données dans le texte sont-elles en accord avec la stoechiométrie du composé organopotassique ? Justifier brièvement votre réponse.

2-b) Dédurre de cette stoechiométrie le nombre d'électrons  $\pi$  de ce système.

2-c) Que peut-on en conclure quant à la stabilité de ce composé organopotassique, et quant à la géométrie du cycle ?

3-a) Que signifie le rapport  $m/e$  précédant les résultats de spectroscopie de masse.

3-b) A quels fragments attribuer chacune des valeurs de  $m/e = 440$  ; 336 et 104 obtenues.

3-c) Conclure sur la structure du composé final de cette synthèse.

3-d) Proposer un groupe de symétrie pour ce composé.

Dans les questions 4 et 5, on se propose de montrer qu'aucun complexe moléculaire dont l'atome central n'est pas un métal possédant des orbitales f ne peut posséder une symétrie aussi élevée. Pour cela on va étudier deux cas : (1) le cas d'un ligand possédant par lui-même la symétrie d'ordre 8 et (2) le cas d'un nombre suffisant de ligands "ponctuels" qui ensemble permettent une telle symétrie.

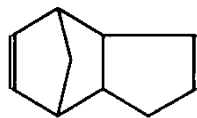
4-a) Dans le cas du ligand cyclooctatétraényle, ligand possédant lui-même la symétrie d'ordre 8, la symétrie recherchée impose une structure sandwich et donc au moins deux tels ligands ; combien d'électrons ce complexe devrait-il au moins posséder ?

4-b) En déduire que c'est impossible si le métal ne possède pas d'orbitales f.

5) Dans le cas où l'on considère un ensemble de ligands ponctuels (on considèrera le ligand CO par exemple), combien de tels ligands serait-il nécessaire de mettre autour du métal central pour obtenir simultanément la symétrie d'ordre 8 et la symétrie par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe d'ordre 8 (condition minimale pour l'appartenance au groupe de symétrie de la question 3-d) ?

Est-ce envisageable ?

6) Une autre famille de ligands très utilisés en chimie organométallique des éléments du bloc F est la famille des ligands cyclopentadiényles. Le cyclopentadiène  $C_5H_6$  est obtenu par pyrolyse de son dimère tricyclique de formule :



Le cyclopentadiène est ajouté goutte à goutte à une solution basique aqueuse d'hydroxyde de thallium  $TlOH$ . Il précipite instantanément le composé  $TlC_5H_5$ . Ecrire les équations chimiques décrivant l'obtention de ce composé du thallium, en précisant le mécanisme de la réaction de rétrodimérisation.

7) Le  $pK$  du couple acido-basique  $C_5H_6/C_5H_5^-$  est incomparablement plus faible que celui du couple cyclopentane / cyclopentyle :  $C_5H_{10}/C_5H_9^-$ . Proposer une interprétation.

8) La réaction mole à mole de  $TlC_5H_5$  sur le tétrachlorure d'uranium  $UCl_4$  dans le solvant THF en présence d'HMPA (hexaméthylphosphorotriamide :  $O=P[N(CH_3)_2]_3$ ) permet d'isoler le composé  $(C_5H_5)UCl_3(HMPA)_2$ . La structure de ce composé est octaédrique, chacun des ligands occupant un sommet de l'octaèdre.

8-a) Sachant que les cinq atomes H du ligand cyclopentadiényle sont équivalents en RMN, proposer une représentation de la géométrie du fragment  $U-(C_5H_5)$ .

8-b) Sachant que la RMN montre que les deux ligands HMPA ne sont pas équivalents, proposer l'unique structure possible pour ce complexe.

8-c) Quelles sont les deux autres possibilités de liaison que l'on aurait pu envisager pour le fragment  $U(C_5H_5)$ , et comment aurait-on pu les distinguer en RMN.

9) Dans ce ligand HMPA, les rotations rapides des  $CH_3$  autour des liaisons  $\sigma$  N-C et N-P imposent une équivalence parfaite de tous les H d'un ligand. Néanmoins, une solution de HMPA dans le chloroforme deutérié donne en  $^1H$  RMN un doublet. Ce doublet est attribuable à un couplage  $^3J = 10Hz$  avec le phosphore.

9-a) Pour ce même ligand, combien de raie(s) devrait-on obtenir si l'on effectuait la RMN du noyau  $^{31}P$  ? Justifier.

9-b) Quel serait le rapport d'intensité entre la raie la plus intense et la raie la moins intense de ce multiplet.

10) La RMN du complexe en présence d'un excès de HMPA montre un échange entre le HMPA en excès et l'un des deux HMPA complexés. On se propose d'étudier par RMN la cinétique de cet échange. En toute rigueur, l'échange devrait s'écrire :



Cet échange dynamique est assez rapide. Le système est en permanence à l'équilibre et la réaction dans le sens gauche-droite se fait à la même vitesse que dans le sens droite-gauche.

Un atome H du ligand (HMPA)" peut donc être soit sur le site A, près de l'uranium, soit sur le site B, sur le ligand libre. Ces deux sites sont magnétiquement non équivalents, il est donc possible de les distinguer en RMN. Par simplification, on écrit cet échange



L'intensité de la magnétisation du site A est appelée  $M_A$  ; l'intensité du pic correspondant au site A est proportionnelle à  $M_A$ . A l'équilibre dans le champ magnétique de l'appareil de RMN, cette magnétisation est constante dans le temps et prend la valeur  $M_A^0$ . Lors d'une expérience de RMN pulsée, cette magnétisation est modifiée et portée à une valeur  $M_A(t)$  comprise entre  $-M_A^0$  et  $+M_A^0$ . L'évolution spontanée de  $M_A(t)$ , s'il n'y a pas d'échange entre les sites A et B, suit une équation du type cinétique du premier ordre (équation de Bloch) :

$$\frac{dM_A(t)}{dt} = \frac{1}{T_{1A}} (M_A^0 - M_A(t))$$

Exprimer  $M_A(t)$  en fonction du temps et représenter graphiquement son évolution en prenant comme condition initiale  $M_A(0) = -M_A^0$ .

11) Si l'on tient compte de l'échange entre les sites A et B, et avec des notations analogues pour la magnétisation du site B, l'évolution de la magnétisation de A suit l'équation suivante :

$$\frac{dM_A(t)}{dt} = \frac{1}{T_{1A}} (M_A^0 - M_A(t)) - k_1 M_A(t) + k_{-1} M_B(t)$$

11-a) Justifier l'écriture d'une telle équation, en particulier en précisant la signification physique de  $k_1$  et de  $k_{-1}$ .

11-b) Quelle relation existe-t-il entre  $k_1$  et  $k_{-1}$  ?

12) Un tel système possède deux variables  $M_A(t)$  et  $M_B(t)$ . Afin d'obtenir le comportement d'un tel système (ce qui n'est pas demandé dans cette question) il est nécessaire de disposer d'une deuxième équation, décrivant l'évolution de la magnétisation de B. Donner cette équation.

13) La résolution mathématique de ce système différentiel linéaire est concevable ; il est donc possible d'obtenir une quantification de l'échange étudié. Il est en fait plus simple de procéder à une expérience légèrement modifiée qui consiste à enregistrer par RMN l'évolution de  $M_A(t)$  en présence d'un champ radiofréquence sélectivement accordé sur la fréquence du site B et qui maintient à chaque instant la valeur  $M_B(t) = 0$ . L'application d'un tel champ radiofréquence est utilisée en chimie organique, par exemple, pour découpler des protons.

Que devient l'expression différentielle de l'évolution de  $M_A(t)$  lors de l'application d'un tel champ radiofréquence ?

14-a) Montrer que cette expression peut se mettre sous la forme

$$\frac{dM_A(t)}{dt} = \frac{1}{T'_{1A}} (M_A^0 - M_A(t))$$

On exprimera  $T'_{1A}$  et  $M_A^0$  en fonction de  $T_{1A}$  et de  $k_1$ .

14-b) Comparer  $T'_{1A}$  et  $T_{1A}$  d'une part et  $M_A^0$  et  $M_A^0$  d'autre part.

14-c) Reporter sur le même graphe l'évolution de  $M_A(t)$  en l'absence d'échange chimique, et en présence d'échange chimique lors de l'expérience utilisant un champ radiofréquence calé sur la fréquence du site B.

14-d) Exprimer la vitesse de l'échange  $k_1$  en fonction de  $T'_{1A}$ ,  $M_A^0$  et  $M_A^0$ .

15) Ces trois grandeurs sont accessibles à l'expérience : dans le cas du complexe d'uranium de cette étude, la valeur de  $T'_{1A}$  est de 0,4 seconde. Lors de l'application du champ radiofréquence, on constate que la magnétisation du site A à l'équilibre vaut 60% de la magnétisation de ce même site en l'absence de champ radiofréquence. Quelle est la valeur numérique de la vitesse de l'échange entre les ligands HMPA libre et lié à l'uranium.

16) Quel type d'étude pourrait-on proposer pour obtenir l'énergie d'activation du passage entre la sphère externe et la sphère interne pour le ligand HMPA, dans ce système ?

## PARTIE VI

### BLOC G

Première et unique question : A partir de quel numéro atomique commencerait ce bloc ? Justifiez votre affirmation (moins de 60 mots).

**SESSION DE 1993**

---

**concours externe  
de recrutement de professeurs agrégés**

---

**section : sciences physiques**

option : physique appliquée

**épreuve A**

composition de physique

**Durée : 5 heures**

*Tout document interdit.*

*L'usage d'une calculatrice électronique de poche — y compris calculatrice programmable et alphanumérique — à fonctionnement autonome, non imprimante, est autorisé conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*

*Le sujet de cette composition est extrait du programme défini dans la note parue au Bulletin officiel n° 21 du 21 mai 1992.*

*Pour chaque question de cours, on attend du candidat un exposé clair et didactique qui traite complètement le sujet selon le schéma proposé, sans considération de niveau.*

*Le barème de notation tiendra le plus grand compte des applications numériques.*

*Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.*





## **MICROSCOPE A EFFET TUNNEL**

Ce problème propose une description simplifiée du microscope à effet Tunnel, qui a valu en 1986 le prix Nobel de Physique à ses inventeurs, les Suisses G.Binnig et H.Röhrer. Le principe de cet appareil est la détection du courant d'électrons qui franchissent par effet Tunnel l'espace séparant une surface à étudier d'une pointe-sonde métallique balayée à quelques distances atomiques de celle-ci.

Dans la partie I-Optique et Electromagnétisme, le principe de l'effet Tunnel entre deux surfaces métalliques est introduit par analogie avec le phénomène d'ondes évanescentes en optique. Dans la partie II-Phénomènes de Surface, les ordres de grandeur des interactions entre la pointe-sonde et la surface en regard, puis des performances du microscope sont calculés à partir de modèles très simplifiés. Dans la partie III.Quelques problèmes pratiques, la faisabilité de l'appareil est démontrée dans un cas réel.

Les trois parties sont indépendantes.

### **NOTATIONS:**

Les vecteurs sont notés en lettres grasses, les complexes sont soulignés.

Partie I: On distinguera les indices  $I$  pour incident et  $1$  pour milieu 1.

Partie III: Pour ne pas multiplier les symboles, certains sont utilisés deux fois avec des significations différentes ( $k$  pour les ressorts du support de microscope et ceux du microscope lui-même,  $L$  pour la longueur de la plaque  $P$  et la hauteur de la cale piézoélectrique,  $e$ ,  $\rho$  et  $E$  pour leurs épaisseurs, masses volumiques et modules d'Young, respectivement.). D'autre part,  $\rho$  dans cette partie n'a pas la même signification qu'en II.B.2.

### **FIGURES:**

Figure 1: Support du microscope, modèle simplifié.(Question III.A.)

Figure 2: Schéma de principe du microscope.

Figure 3: Modèle simplifié du schéma précédent pour l'étude des vibrations de la plaque  $P$  (Question III.B.1.a.). Pour la clarté du dessin, les échelles horizontale et verticale ne sont pas respectées.

Figure 4: Disposition des électrodes (en grisé) sur la cale piézoélectrique. (III.B.2.)

Figure 5: Caractéristiques géométriques de la cale et mouvement de flexion. (III.B.2.)

## I. OPTIQUE ET ELECTROMAGNETISME

### I.A. ONDES EVANESCENTES EN OPTIQUE

#### I.A.1. MILIEUX DIELECTRIQUES TRANSPARENTS

I.A.1.a. On considère la réflexion d'une onde électromagnétique sur un dioptré plan séparant deux milieux non magnétiques 1 et 2 d'indices respectifs  $n_1$  et  $n_2$ . L'onde incidente est située dans le milieu 1, d'indice  $n_1$ . On notera  $i_1$  l'angle d'incidence,  $i_2$  l'angle de réfraction s'il existe, et  $r$  l'angle de réflexion. Enoncer les lois de Descartes relatives à la réflexion et réfraction d'un rayon lumineux sur le dioptré considéré.

I.A.1.b. L'onde incidente est une onde plane monochromatique rectilignement polarisée selon  $y$ , de pulsation  $\omega$  et de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  se propageant dans la direction repérée par le vecteur unitaire  $\mathbf{e}$  situé dans le plan d'incidence  $xz$ . On notera  $\mathbf{e}_x$ ,  $\mathbf{e}_y$ ,  $\mathbf{e}_z$  les vecteurs unitaires sur les axes  $x$   $y$  et  $z$ ,  $C$  la vitesse des ondes électromagnétiques dans le vide. Donner l'expression de  $\mathbf{k}$ .

Dans la suite, on fera intervenir les champs complexes  $\mathbf{E}_I$  et  $\mathbf{B}_I$  de l'onde incidente. On rappelle l'expression de  $\mathbf{E}_I$  :

$$\mathbf{E}_I(\mathbf{r}, t) = E_{I0} \mathbf{e}_y \cdot e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$$

Donner l'expression du champ magnétique  $\mathbf{B}_I$ , puis celle des champs réels  $\mathbf{E}_I$  et  $\mathbf{B}_I$ .

Rappeler la définition du vecteur de Poynting  $\mathbf{P}_I$  de l'onde incidente en fonction des champs -électrique et magnétique- réels de cette onde. Exprimer la valeur moyenne  $\langle \mathbf{P}_I \rangle$  de  $\mathbf{P}_I$  au cours du temps en fonction des champs complexes puis des grandeurs déjà introduites.

Donner l'expression de la densité d'énergie électromagnétique  $u_I$  associée à la présence de l'onde incidente dans le milieu 1. Quelle est la relation entre  $u_I$  et  $\mathbf{P}_I$  ?

Dans la suite, le plan  $xy$  sera le plan du dioptré. Donner l'expression de la composante  $x$  des vecteurs d'onde incident  $\mathbf{k}$ , réfléchi  $\mathbf{k}_r$ , et transmis  $\mathbf{k}'$ , et retrouver les lois de Descartes.

I.A.1.c. Donner l'expression de la composante  $z$  de ces vecteurs d'onde. On notera toujours  $\underline{k}'$  le vecteur d'onde transmis. Montrer que, selon la valeur des indices relatifs des deux milieux et de l'angle d'incidence  $i_1$ , la composante  $\underline{k}'_z$  est, soit réelle, soit imaginaire pure. Définir précisément le cas où cette composante est imaginaire pure.

I.A.1.d. On suppose  $\underline{k}'_z$  imaginaire pure et on l'écrit sous la forme:

$$\underline{k}'_z = -\frac{i}{\delta}$$

Calculer  $\delta$  en fonction des données et décrire la structure de l'onde dans le milieu 2.

Application numérique:  $n_1 = 1,5$  ;  $n_2 = 1$  ;  $i_1 = 70^\circ$  ;  $\omega = \pi \cdot 10^{15}$  rd/s.

Calculer la longueur d'onde incidente et la longueur  $\delta$ .

I.A.1.e. Calculer la valeur moyenne du vecteur de Poynting dans le milieu 2. Conclusion ?

## *I.A.2. PROPAGATION D'UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE DANS UN CONDUCTEUR.*

I.A.2.a. Modèle de la conductivité d'un métal:

On considère un métal comportant  $N$  charges libres  $q$  par unité de volume. Ces charges sont soumises à l'action d'un champ électrique  $\underline{E}$  et à une force de frottement  $\underline{F}$  résultant d'interactions diverses entre charges et avec le réseau cristallin. Cette force est proportionnelle à la vitesse moyenne  $\underline{v}$  des charges et peut s'écrire:

$$\underline{F} = -\frac{m\underline{v}}{\tau}$$

$m$  étant la masse des charges mobiles. Que signifie ici le terme de "vitesse moyenne" ?.

On suppose d'abord que  $\underline{E}$  est constant et que la vitesse  $\underline{v}$  est nulle à l'instant initial. Déterminer l'évolution de  $\underline{v}$  en fonction du temps. Montrer que  $\underline{v}$  tend vers une valeur limite lorsque le temps  $t$  est très supérieur à un temps caractéristique que l'on explicitera. En déduire l'expression de la conductivité  $\gamma$  du métal en limite basse fréquence. On rappelle que  $\gamma$  est définie par la relation  $\underline{j} = \gamma \underline{E}$ ,  $\underline{j}$  étant la densité de courant électrique dans le métal .

Application numérique: Le métal est de l'argent, de conductivité  $\gamma = 6,14 \cdot 10^7 (\Omega m)^{-1}$ .

Sachant que le nombre de masse de l'atome d'argent est 108 et la densité du métal par rapport à l'eau 10,5, donner une estimation de  $N$ . On rappelle que la conduction métallique est due aux électrons libres, et qu'il y a un électron libre par atome d'argent. En déduire une estimation de  $\tau$ . On rappelle la valeur de la masse de l'électron:  $m = 9 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  et celle de la charge élémentaire  $e$ :  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .

I.A.2.b. On suppose maintenant que  $\mathbf{E}$  est de la forme:

$$\mathbf{E} = E_0 \cos \omega t$$

ou, en introduisant des quantités complexes:

$$\tilde{\mathbf{E}} = E_0 e^{i\omega t}$$

Montrer qu'il existe en général un déphasage entre  $\mathbf{j}$  et  $\mathbf{E}$ , ou encore, en introduisant les grandeurs complexes, que la conductivité  $\underline{\gamma}(\omega)$  dépend de  $\omega$  et est complexe. Ecrire cette dépendance et montrer que  $\underline{\gamma}(\omega)$  devient imaginaire pure lorsque  $\omega$  est très supérieur à une valeur que l'on explicitera. Donner l'expression de  $\underline{\gamma}(\omega)$  dans cette limite en fonction de la valeur  $\gamma(0) = \gamma$ .

I.A.2.c. On considère à présent le comportement d'une onde plane électromagnétique de pulsation  $\omega$  dans un métal non magnétique, de permittivité égale à celle du vide, et dont la conductivité  $\underline{\gamma}(\omega)$  est imaginaire pure.

Rappeler l'expression générale des équations de Maxwell pour des champs réels quelconques, puis dans le cas de champs complexes de pulsation  $\omega$  de la forme:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})}$$

avec  $\mathbf{k}' = \underline{k}' e$  où  $\underline{k}'$  est à présent une quantité complexe. Ecrire la relation existant entre  $\underline{k}'$  et  $\omega$ .

On rappelle que la densité volumique de charges libres dans le métal est une constante  $-Ne$  dans les hypothèses du problème et n'apporte pas de contribution aux équations à la pulsation  $\omega$ .

Montrer qu'il existe un domaine de fréquence où  $\underline{k}'$  et  $\underline{\gamma}(\omega)$  sont simultanément imaginaires purs et donner un ordre de grandeur pour ses bornes.

I.A.2.d. Calculer alors la valeur moyenne du vecteur de Poynting dans le métal. Conclusion?

**I.A.3. REFLEXION NORMALE SUR UN METAL DONT LA CONDUCTIVITE EST IMAGINAIRE PURE.**

I.A.3.a. On s'intéresse à la réflexion normale d'une onde électromagnétique de pulsation  $\omega$  telle que  $\underline{k}'(\omega)$  soit imaginaire pur sur le dioptré plan vide-métal. On notera  $\Lambda$  l'échelle spatiale à laquelle sont définies les grandeurs apparaissant dans les équations de Maxwell. Par analogie avec I.A.1.d., on posera:

$$\underline{k}'(\omega) = -\frac{i}{\delta}$$

En utilisant I.A.2.c., donner l'expression de  $\delta$  en fonction de  $\omega$  et des grandeurs caractérisant le métal.

I.A.3.b. Ecrire les conditions de passage pour les champs à la traversée du dioptré vide-métal, en supposant que  $\Lambda \ll \delta$ . Montrer que cette hypothèse exclut l'existence de charges ou de courants de surface et conduit à la continuité des champs électrique et magnétique.

I.A.3.c. On suppose que l'onde plane incidente, dans le vide, est normale au plan xy du dioptré et de la forme:

$$\underline{E}_I(z,t) = E_{I0} \underline{e}_y e^{i(\omega t - kz)} \quad \text{avec } k = \frac{\omega}{C}$$

On notera  $\underline{k}'(\omega) = -\frac{i}{\delta}$  l'amplitude du vecteur d'onde dans le métal. Donner l'expression des champs  $\underline{E}_1$ ,  $\underline{E}_2$ , et  $\underline{B}_1$ ,  $\underline{B}_2$  dans chaque milieu. On introduira les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude,  $\underline{r}$  et  $\underline{t}$ , respectivement, pour les champs électriques complexes (Par exemple,  $\underline{E}_r = \underline{r}\underline{E}_I \dots$ ).

I.A.3.d. Calculer la moyenne du vecteur de Poynting pour chacune des ondes puis la pression de radiation  $P_{\text{RAD}}$  à l'interface. Application numérique:  $\omega = \pi \cdot 10^{15}$  rd/s;  $\gamma = 6,14 \cdot 10^7 (\Omega \text{m})^{-1}$ ; flux incident:  $150 \text{ W/m}^2$ .

Calculer la longueur d'onde incidente, puis  $\delta$  et  $P_{\text{RAD}}$ .

I.A.3.e. On suppose maintenant que le métal n'occupe plus le demi-espace  $z > 0$ , mais seulement l'espace compris entre les plans  $z = 0$  et  $z = d$ , le reste étant du vide. Indiquer d'abord qualitativement ce que l'on s'attend à observer dans le demi-espace  $z > d$  lorsque  $d$  est de l'ordre de  $\delta$ .

En tenant compte des réflexions et transmissions sur les deux dioptries, calculer explicitement les champs dans le demi-espace  $z > d$ . On suggère d'écrire dans chaque milieu l'expression de  $\mathbf{E}$  ( $\mathbf{E}_1$ ,  $\mathbf{E}_2$ ,  $\mathbf{E}_3$ ), puis celle de  $\mathbf{B}$ . On choisira  $\mathbf{E}_2$  de la forme:

$$\mathbf{E}_2 = \mathbf{A}e^{-z/\delta} + \mathbf{B}e^{+z/\delta}$$

et l'on justifiera ce choix. Donner l'expression du vecteur de Poynting moyen en tout point, puis du coefficient de transmission de la barrière en intensité  $T$ . Donner la forme simplifiée de  $T$  pour  $d \gg \delta$ , dans les cas où  $\delta$  est, soit très grand, soit très petit devant la longueur d'onde. Quelle est la situation réalisée dans cette partie?

## I.B. DUALITE ONDE CORPUSCULE

Les résultats précédents se transposent de façon assez directe au cas d'un faisceau de particules passant d'une zone de l'espace à une autre, où les conditions sont différentes.

### I.B.1. DESCRIPTION D'UN FAISCEAU DE PARTICULES.

I.B.1.a. On considère une particule d'impulsion  $p$ . Rappeler l'expression de la longueur d'onde de De Broglie associée à cette particule. On notera  $h$  la constante de Planck, et on rappellera ses dimensions.

I.B1.b. Les particules sont des électrons non relativistes issus d'un canon à électrons et accélérés sous une différence de potentiel  $V_0$ . Calculer leur énergie  $E_0$  et leur longueur d'onde pour  $V_0 = 1\text{kV}$ . On donne  $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$  S.I., et on rappelle la valeur de la masse de l'électron:  $m = 9 \cdot 10^{-31}$  kg et celle de la charge élémentaire  $e$ :  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C.

I.B.1.c. Le faisceau se propage dans la direction des  $z$  positifs, dans un espace où le potentiel électrique est  $V(z)$ , la sortie du canon à électrons étant prise comme référence des potentiels.

Donner l'expression de l'énergie cinétique des électrons en fonction de  $E_0$  et  $V(z)$ . En déduire leur vecteur d'onde  $\underline{k}(z)$ . Montrer que  $\underline{k}(z)$  peut être réel ou imaginaire pur.

### *I.B.2. EFFET TUNNEL.*

I.B.2.a. On suppose  $V(z) = 0$  pour  $z < 0$  (milieu 1), et  $V(z) = V$  pour  $z > 0$  (milieu 2), avec  $V < -E_0/e$ . On notera  $\Phi = -[E_0 + eV]$ . Calculer les vecteurs d'onde incident,  $k$ , réfléchi, et transmis,  $\underline{k}'$ . Par analogie avec le comportement de l'onde électromagnétique, montrer que la densité de particules dans le milieu 2 décroît lorsque  $z$  augmente. On admettra que l'équivalent de cette densité est l'intensité de l'onde électromagnétique, et l'on explicitera sa dépendance en  $z$  et  $\Phi$ .

I.B.2.b. Calculer la longueur caractéristique  $\delta/2$  de décroissance de la densité de particules.

Application numérique:  $\Phi = 6\text{eV}$ ,  $V_0 = 1\text{kV}$ . On exprimera  $\delta/2$  en  $\text{\AA}$  ( $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$ ).

I.B.2.c. On suppose maintenant que la zone où le potentiel est  $V$  est comprise entre les plans  $z = 0$  et  $z = d$ . Par analogie avec le cas des ondes électromagnétiques, montrer qu'il passe dans le demi espace  $z > d$  un flux de particules:

$$J_t = K\Phi e^{-2d/\delta}$$

(On utilisera I.A.3.e dans le cas où  $\delta$  est grand devant la longueur d'onde, bien qu'ils soient en fait du même ordre.)

I.B.2.d. On considère une situation symétrique où les charges sont disponibles en nombre égal de part et d'autre de la barrière, ce qui signifie que deux flux de sens opposé arrivent sur la barrière, l'un venant des  $z < 0$  et se dirigeant vers les  $z > 0$ , l'autre venant des  $z > d$  et se dirigeant vers les  $z < 0$ . Pour obtenir un flux résultant non nul, on modifie la hauteur de la barrière, qui passe de la valeur  $\Phi$  en  $z = 0$  à la valeur  $\Phi + U$  en  $z = d$ . On admettra pour simplifier les calculs que le flux venant des  $z < 0$  voit une barrière de hauteur constante  $\Phi$  et que le flux venant des  $z > d$  voit une barrière de hauteur constante  $\Phi + U$ . En supposant  $|U| \ll |\Phi|$ ,



calculer le courant résultant  $J$  et préciser son sens selon le signe de  $U$ . Le courant  $J$  est appelé "courant tunnel".

## **II. PHENOMENES DE SURFACE**

### **II.A. INTERACTION ENTRE CHARGES**

II.A.1. On considère dans l'air, de permittivité égale à celle du vide, deux plans conducteurs séparés par la distance  $d$ . On impose une différence de potentiel  $U$  entre ces plans. Donner l'expression de la force d'interaction  $p$  par unité de surface du système. Cette quantité est homogène à une pression dont on précisera l'effet.

Calculer  $p$  pour  $U = 100\text{mV}$ ,  $d = 5\text{\AA} = 5 \cdot 10^{-10}\text{m}$ .

II.A.2. On s'intéresse au cas où une des deux surfaces est une pointe fine, de dimensions moléculaires, et l'on ne désire obtenir qu'une estimation grossière des interactions mises en jeu.

On raisonne sur le modèle simple d'une charge  $q$  ponctuelle placée à la distance  $d$  d'un plan conducteur maintenu à un potentiel fixe  $V_1$ . Donner l'équation des surfaces équipotentiellles du système. On assimile la pointe fine à l'équipotentielle dont la distance à  $q$  sur l'axe du système est égale à  $1\text{\AA}$ , valeur fixe. Cette équipotentielle est maintenue à un potentiel fixe  $V_2$ . Calculer  $q$  pour que  $V_2 - V_1 = U = 100\text{mV}$ ,  $d=5\text{\AA}$ .

Calculer ensuite la force s'exerçant entre la pointe et le plan, compte tenu des conditions imposées.

II.A.3.a. Calculer le champ électrique dans les deux situations précédentes:

- (a) entre les deux plans
- (b) à la distance  $1\text{\AA}$  de  $q$ .

On s'interroge alors sur la possibilité d'un claquage entre la pointe et le plan.

II.A.3.b. La première question est celle de la possibilité d'ioniser un atome passant dans la zone de champ intense. Donner des arguments pour ou contre cette possibilité, en calculant par exemple le champ électrique subi par l'électron dans le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène.

II.A.3.c. La seconde question est, dans l'hypothèse où une charge est présente dans la zone de champ intense, la possibilité d'une avalanche dans le système. Qu'en pensez-vous?

## II.B. INTERACTIONS DIPOLAIRES

II.B. Outre les interactions entre charges éventuelles non compensées, on doit tenir compte dans les milieux matériels d'interactions de nature dipolaire entre atomes ou molécules. De façon assez générale, l'énergie potentielle d'interaction entre ces particules peut s'écrire, dans le domaine de distances  $R$  que nous étudions ici (quelques nm):

$$W_i = - \frac{\Gamma}{R^6}$$

La constante  $\Gamma$ , dont on donnera les dimensions, est positive. En déduire le sens de l'interaction considérée.

II.B.1. Un milieu matériel comportant  $\rho$  molécules par unité de volume remplit le demi-espace  $z > d$ . Une molécule de même nature se trouve à l'origine des coordonnées. Calculer en fonction de  $\rho$ ,  $\Gamma$ , et  $d$  l'énergie d'interaction entre la molécule et le milieu matériel, puis la force  $F$  associée.

II.B.2. Le même milieu matériel remplit cette fois les deux demi-espaces  $z > d$  et  $z < 0$ . Calculer l'énergie d'interaction par unité de surface entre les deux corps, c'est à dire l'énergie d'interaction par unité de surface du corps 1, mis en présence du corps 2 entier. Il est d'usage d'introduire la quantité  $A$ , homogène à une énergie, donnée par:

$$A = \pi^2 \rho^2 \Gamma$$

dont la valeur est de l'ordre de  $10^{-19} \text{J}$ . Calculer la pression  $p$  s'exerçant entre les deux surfaces et préciser la direction des forces associées. On prendra  $d = 5 \text{\AA}$ .

II.B.3. En fait, le milieu 1 n'occupe pas tout le demi-espace  $z > d$ , mais seulement l'intérieur du paraboloïde d'axe  $z$  et d'équation  $r^2 = k.(z - d)$ ,  $r$  étant la distance à l'axe  $z$ . Calculer l'énergie d'interaction puis la force s'exerçant entre les deux milieux. On prendra  $k = 5\text{\AA}$  et on donnera la signification physique de cette quantité et du calcul effectué.

## II.C. CARACTERES DU COURANT TUNNEL

On a vu précédemment que l'intensité du courant tunnel entre deux surfaces situées à la distance  $D$  est proportionnelle à  $\exp(-2D/\delta)$ , avec, dans le cas présent  $\delta = 0,4\text{\AA}$ . On va utiliser ce résultat pour obtenir une estimation de la résolution spatiale et en distance du système pointe-échantillon. Il s'agit là encore de modèles approchés, dont l'ambition n'est que de donner un ordre de grandeur des effets.

### II.C.1. RESOLUTION SPATIALE.

On utilise le modèle simple suivant: L'effet tunnel se produit entre un point  $P$  situé sur l'axe  $z$  en  $z = d$ , et le plan  $z = 0$ , dont le point courant est noté  $M$ . On admet que le courant total  $I$  est la somme des contributions des différents éléments de surface  $d^2M$ , la distance  $D$  dans la formule du courant étant prise égale à  $MP$ . Ecrire l'expression de  $I$ , à une constante multiplicative près, en fonction de  $d$  et  $\delta$ . On suppose toujours  $d = 5\text{\AA}$ . Déterminer approximativement la valeur  $D_1$  de  $D$  telle que la contribution des points situés à une distance de  $P$  inférieure ou égale à  $D_1$  représente 90% de  $I$ . En déduire une estimation de la résolution spatiale de l'appareil dans le plan  $z = 0$ .

(Les modèles plus élaborés montrent que l'estimation précédente est correcte, à condition de définir  $P$  comme le centre de courbure de la pointe).

### II.C.2. RESOLUTION EN EPAISSEUR

L'ensemble du montage est commandé électriquement. La position de la pointe, solidaire d'une cale piézoélectrique, est contrôlée par une tension. On peut donc asservir le courant tunnel à une

valeur donnée, ce qui fixe la valeur de la distance  $d$ . On suppose que  $I$  est maintenu constant à 2% près. Qu'en est-il de la distance  $d$ ?

En déduire la variation détectable de  $d$ , si la variation détectable de  $I$  est  $0,02I$ .

### *CONCLUSION.*

Les estimations précédentes montrent l'intérêt de l'effet Tunnel pour l'analyse des surfaces, du fait de sa bonne résolution spatiale et en épaisseur. La réalisation pratique présente quelques difficultés:

- contrôle des vibrations du montage
- asservissement de la distance pointe-échantillon
- réalisation d'un balayage de la surface, sans introduction de vibrations supplémentaires.

## **III. QUELQUES PROBLEMES PRATIQUES**

### **III.A. FILTRAGE DES VIBRATIONS**

#### *III.A.1. SUPPORT DU MICROSCOPE.*

Ce support est constitué de deux plateaux, de masses respectives  $M_1$  et  $M_2$ , et est posé sur une table (Figure 1). Entre la table et le plateau 1 se trouve un ressort sans masse (1) de raideur  $k_1$ , entre les deux plateaux se trouve un ressort (2) de raideur  $k_2$ . Dans la suite, on supposera, pour simplifier les calculs,  $M_1 = M_2 = M$ , et  $k_1 = k_2 = k$ . On note  $L_1$ , (resp.  $L_2$ ) la longueur à l'équilibre en charge des deux ressorts,  $L_0$  leur longueur à vide.

III.A.1.a. Ecrire les équations exprimant l'équilibre du système.

III.A.1.b. On considère à présent le système hors équilibre. On notera  $a$ ,  $X$ ,  $Y$  respectivement les déplacements de la table, de l'extrémité de (1), de l'extrémité de (2), par rapport à l'équilibre (voir figure). Ecrire les équations de la dynamique pour le système.

### III.A.2. FREQUENCES D'OSCILLATION.

On suppose que  $a$  est de la forme  $\underline{a} = a_0 e^{i\omega t}$  et l'on s'intéresse aux oscillations du système à la même fréquence (régime forcé).

III.A.2.a. Calculer l'amplitude d'oscillation  $Y_0$  du plateau supérieur en fonction de  $\omega$ ,  $M$ ,  $k$ , et  $a_0$ . On introduira les pulsations propres de vibration du système,  $\omega_1$  et  $\omega_2$ ,  $\omega_2 > \omega_1$ , que l'on calculera en fonction de  $k$  et  $M$ .

III.A.2.b. Donner l'allure de la variation de  $Y_0/a_0$  en fonction de  $\omega$ .

### III.A.3. FILTRAGE DES VIBRATIONS

Un enregistrement des vibrations de la table montre qu'elles se situent dans le domaine des fréquences inférieures à 70 Hz.

III.A.3.a. Comment doit on choisir les fréquences propres du montage amortisseur? Quel intérêt apporte l'emploi de deux ressorts au lieu d'un seul de fréquence propre équivalente?

Les plateaux ont une masse  $M = 500\text{g}$ . Quelle valeur doit-on choisir pour  $k$  si l'on désire que la fréquence propre  $\nu_2 = \omega_2/2\pi$  soit voisine de 7 Hz?

III.A.3.b. Dans un local raisonnablement stable, la valeur de  $a_0$  ne dépasse guère une centaine de nanomètres. Calculer  $Y_0/a_0$  puis  $Y_0$  pour  $\nu_2 = 7\text{ Hz}$  et  $\nu = 70\text{ Hz}$ .

### III.B LE MICROSCOPE.

Le schéma de principe du microscope est présenté sur la figure 2. Les parties hachurées ou en trait épais sont non déformables. L'échantillon est fixé sur une plaque P faiblement déformable. Cette plaque pivote autour d'un axe  $\Xi$  perpendiculaire à la figure et passant par le point A1, solidaire de la vis A. Sa position est contrôlée par l'intermédiaire des ressorts R1 et R2, qui sont en fait des tubes, d'axe parallèle à  $\Xi$ , que l'on écrase plus ou moins à l'aide de la plaque rigide  $\Pi$ . La position de cette plaque est à son tour contrôlée par la vis B, et le point d'appui fixe F. Les réglages mécaniques grossiers correspondent à la rotation de P autour de l'axe  $\Xi$ . Les réglages mécaniques fins correspondent à la flexion de la plaque P. Au terme de l'ajustement mécanique, l'échantillon se trouve à une fraction de micromètre de la pointe. Celle-ci est solidaire d'une cale piézoélectrique. "L'approche" fine de la pointe vers l'échantillon est électroniquement commandé par l'intermédiaire de cette cale.

L'expérience consiste à réaliser une cartographie de l'échantillon au moyen de l'effet Tunnel. On doit donc amener la pointe assez près de l'échantillon pour que le courant soit mesurable, puis maintenir constant ce courant au moyen d'un asservissement électronique. Cet asservissement doit corriger les vibrations résiduelles qui feraient varier la distance pointe-échantillon, et permettre le balayage d'une zone notable (quelques dizaines de nanomètres) de l'échantillon. L'asservissement, le balayage, et, comme nous l'avons vu plus haut, l'approche fine pointe-échantillon s'effectuent par l'intermédiaire de la cale piézoélectrique.

Trois points seront abordés dans la suite: l'analyse simplifiée des vibrations de la partie mécanique (effet parasite), le principe de l'approche et du balayage de la pointe à l'aide de la commande électrique de la cale piézoélectrique, enfin l'analyse simplifiée des vibrations propres de la cale piézoélectrique (effet parasite).

#### III.B.1.VIBRATIONS DE LA PARTIE MECANIQUE.

III.B.1.a. Dans cette partie, on considère l'effet des oscillations de la plaque P supposée indéformable, autour de l'axe  $\Xi$  à l'aide du modèle simplifié **plan** représenté sur la figure 3:

Une tige homogène de longueur  $20l$ , de masse  $m$ , peut tourner autour de son extrémité  $A$ . Elle est reliée, au point  $\alpha_1$  (resp.  $\alpha_2$ ), au ressort  $R_1$  (resp.  $R_2$ ) de raideur  $k$ , de longueur à vide  $l_{10}$  (resp.  $l_{20}$ ). Les longueurs  $A\alpha_1$  et  $A\alpha_2$  sont respectivement égales à  $20l$ , et  $16l$ . Le support général, hachuré sur la figure, est non déformable. A l'équilibre, on constate que les deux ressorts sont verticaux et ont même longueur  $l$  (la tige est donc horizontale). Ecrire la condition d'équilibre du système. On suppose  $l_{10} = 6/5 l$ . Calculer  $l_{20}$ .

La tige effectue de petites oscillations autour de sa position d'équilibre. Calculer la pulsation propre de ces oscillations en fonction de  $k$  et  $m$ .

Application numérique:  $k = 4,6 \cdot 10^6 \text{ Nm}^{-1}$ . La plaque a une longueur  $L = 20l = 10 \text{ cm}$ , une largeur  $w = 1,5 \text{ cm}$  et une épaisseur  $e = 0,3 \text{ cm}$ . La masse volumique du métal est  $\rho = 7 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ . Donner l'ordre de grandeur de la pulsation propre des oscillations.

Le microscope est posé sur son support. Les vibrations du bâtiment, après filtrage par le support amortisseur (voir partie III.A.), sont transmises au châssis rigide. Compte tenu des divers ordres de grandeur, indiquer sans calcul quel sera le comportement de la plaque  $P$ . On constate que l'appareil modélisé dans le problème est très petit, et que les ressorts  $R_1$  et  $R_2$  sont très "durs". Commenter ces choix compte tenu des résultats précédents.

III.B.1.b. La plaque  $P$  n'est pas totalement indéformable. Ceci est mis à profit pour réaliser un réglage mécanique fin, mais peut avoir des conséquences néfastes si les vibrations de la plaque sont déclenchées par une excitation mécanique du support. Divers modes de vibration sont possibles, la fréquence la plus basse étant de l'ordre de:

$$\nu_0 \approx \frac{2e}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

$E$  est le module d'Young du matériau constituant la plaque. Calculer  $\nu_0$  sachant que

$E = 2 \cdot 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$ . Les autres paramètres sont ceux de la question précédente. Conclusion?

(On ne demande pas la démonstration de la formule donnant  $\nu_0$ )

### III.B.2. POSITIONNEMENT ET BALAYAGE

La pointe est solidaire d'une cale piézoélectrique qui a la forme d'un tube cylindrique d'axe Z, de rayon extérieur  $r$ , de hauteur  $L$  et d'épaisseur  $e$ . Cette cale porte deux couples d'électrodes extérieures, l'un disposé sur l'axe X (électrodes X' et X), l'autre disposé sur l'axe Y (électrodes Y' et Y). La surface intérieure du tube est à la masse ( figure 4 ).

Soit une plaque piézoélectrique de longueur  $L$  et d'épaisseur  $e$ . Une différence de potentiel  $V$  appliquée entre les deux faces de la plaque produit une variation relative de longueur  $\Delta L/L$  donnée par:

$$\frac{\Delta L}{L} = \zeta \frac{V}{e}$$

$\zeta$  étant une constante caractéristique du matériau. Le tube cylindrique peut être considéré comme un ensemble de plaques de largeur élémentaire.

III.B.2.a. On porte toutes les électrodes extérieures à la même tension  $V$ , la surface intérieure étant toujours à la masse. Dans quelle direction s'effectue le déplacement de la pointe? Calculer le rapport  $\Delta L/V$  pour le tube sachant que  $L = 10$  mm,  $e = 0,5$  mm, et  $\zeta = 2 \text{ \AA/Volt}$ . (On admettra que toute la surface extérieure de la cale est au potentiel  $V$ ). Calculer  $\Delta L$  pour  $V = 40$  Volts.

III.B.2.b. Les électrodes Y et Y' sont à la masse, on applique  $+V$  à X et  $-V$  à X'. Dans quelle direction s'effectue le mouvement de la pointe? Une illustration très exagérée de l'effet est représentée sur la figure 5. En première approximation, on peut admettre que les sections de la surface extérieure de la cale par le plan XZ sont des cercles concentriques. Calculer le rayon de courbure moyen  $R$  de la cale dans ce plan en fonction de  $r$ ,  $e$ ,  $V$  et  $\zeta$ .

Application numérique:  $r = 5$  mm,  $V = 10$  Volts. Calculer le déplacement  $\Delta X$  de la pointe selon X, puis la variation associée  $\Delta Z$ . Conclusion?

III.B.2.c. Expliquer succinctement comment, par une combinaison de tensions continues et alternatives, on peut assurer à la fois le positionnement de la pointe et le contrôle du courant Tunnel d'une part, d'autre part le balayage de l'échantillon.



### III.B.3. RESONANCES DE LA CALE

La cale piézoélectrique a aussi des modes de résonance qui ne doivent être excités, ni par les vibrations du montage, ni par le circuit d'asservissement du courant, ni par le balayage de l'échantillon. Dans la pratique, le circuit d'asservissement, qui joue sur l'élongation de la cale, fonctionne à une fréquence beaucoup plus basse que le balayage, qui utilise le mouvement de flexion.

III.B.3.a. La documentation de la cale utilisée indique que la fréquence de résonance longitudinale est donnée par l'expression  $v_l = N/L$ , où la "constante de fréquence"  $N$  est égale à 2300 kHz.mm. Calculer  $v_l$ . Conclusion?

III.B.3.b. La fréquence de résonance en flexion est donnée par la relation approchée suivante:

$$v_f \approx \frac{r}{2L^2} \sqrt{\frac{E}{2\rho}}$$

dans laquelle  $E$  est le module d'Young de la cale piézoélectrique,  $E = 5.10^{11} \text{ Nm}^{-2}$ , et  $\rho$  sa masse volumique,  $\rho = 7,8.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ . Calculer  $v_f$ . Décrire succinctement le principe du montage électronique alimentant la cale piézoélectrique, et conclure sur la faisabilité de l'appareil proposé.

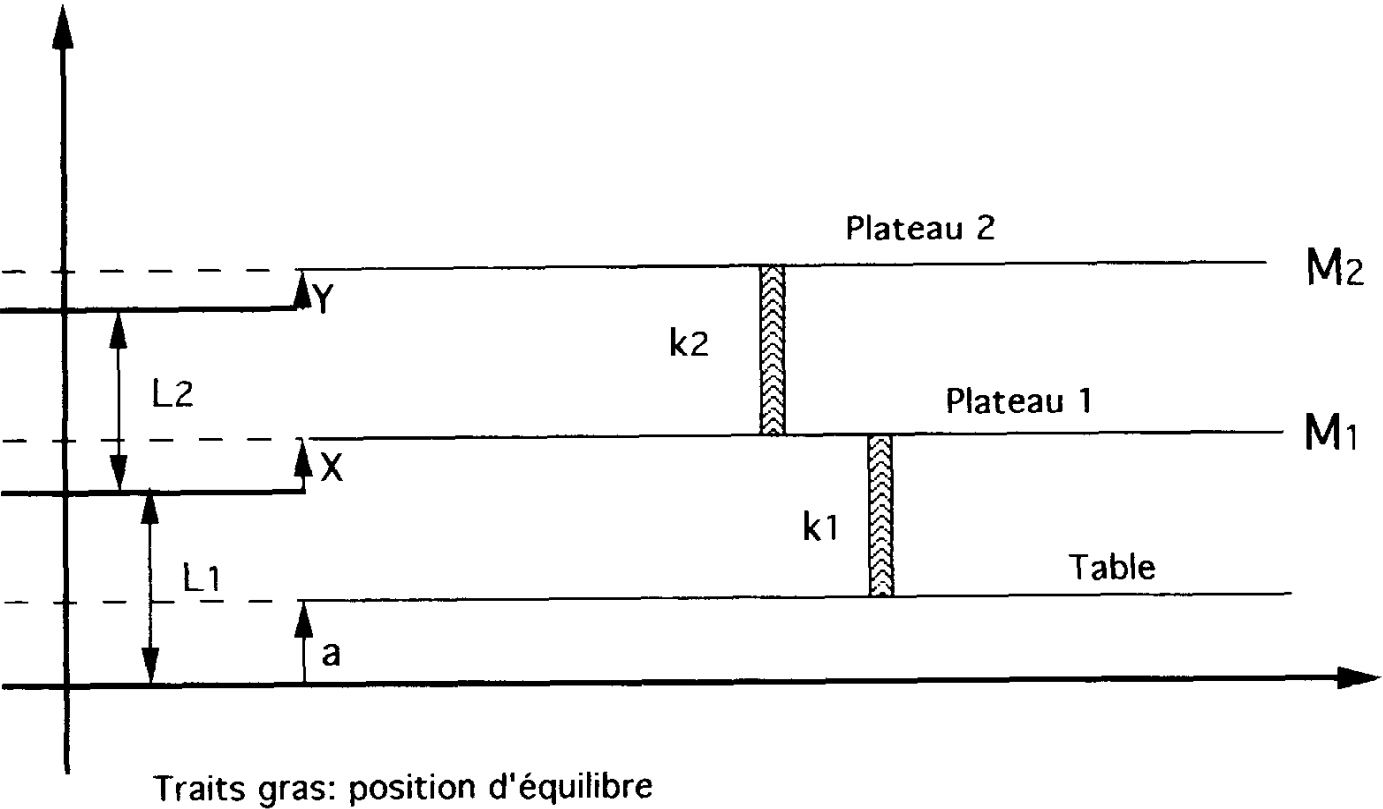


Figure 1

# Schéma du microscope

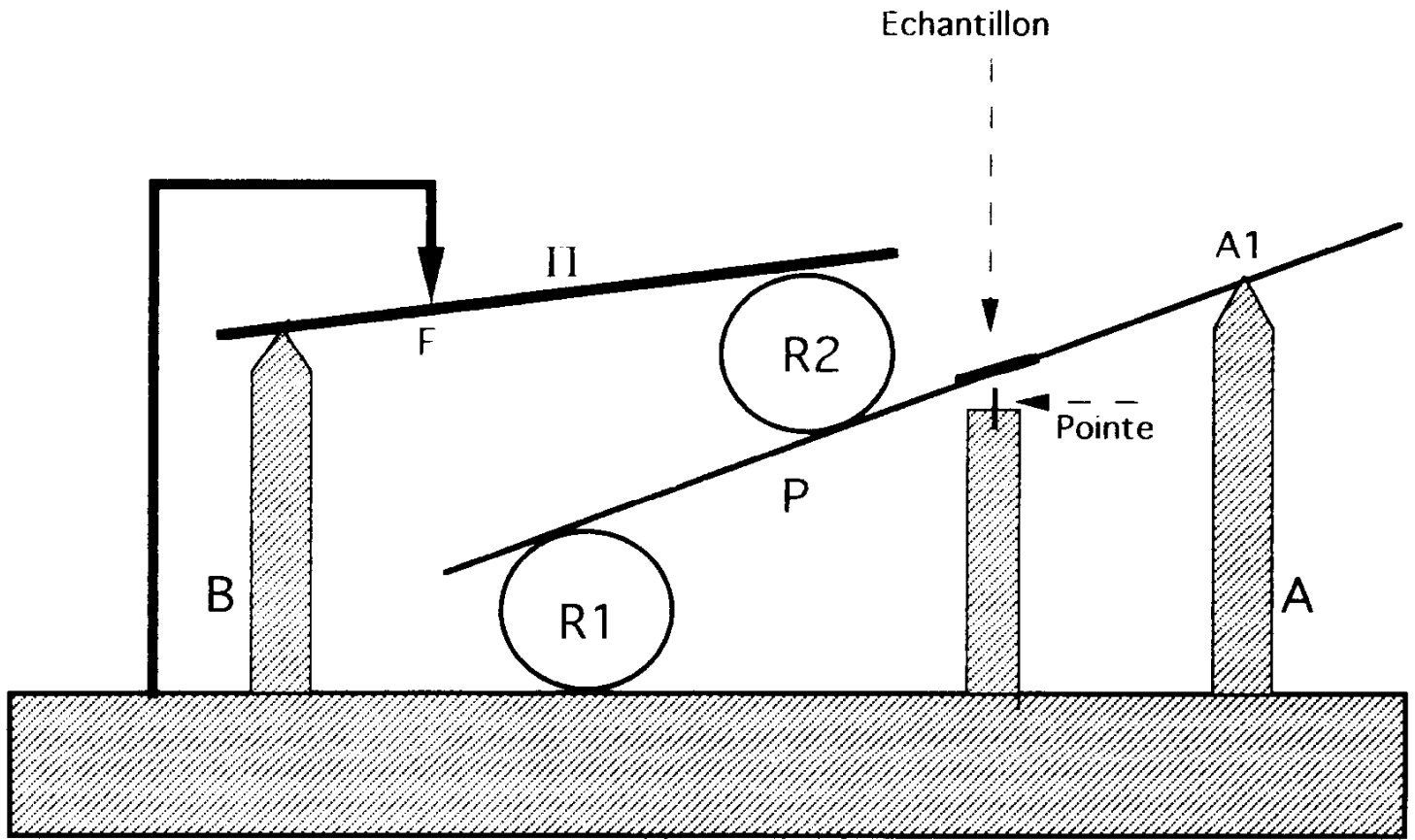


Figure 2

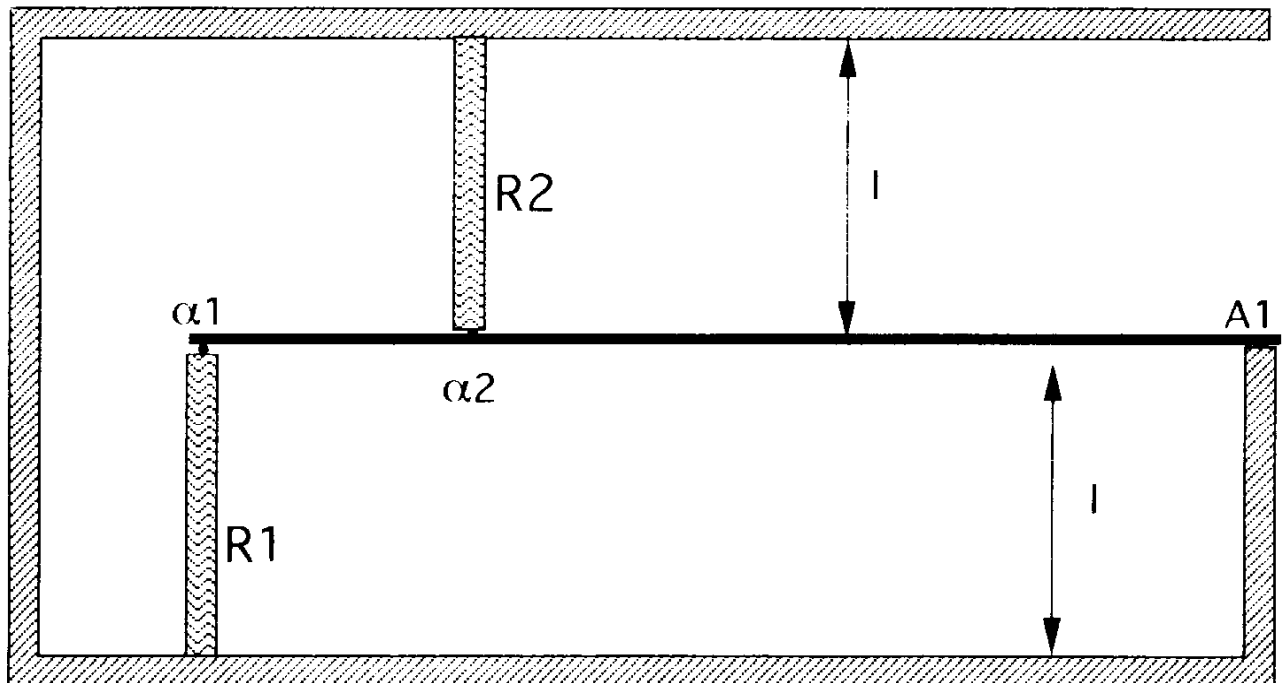


Figure 3

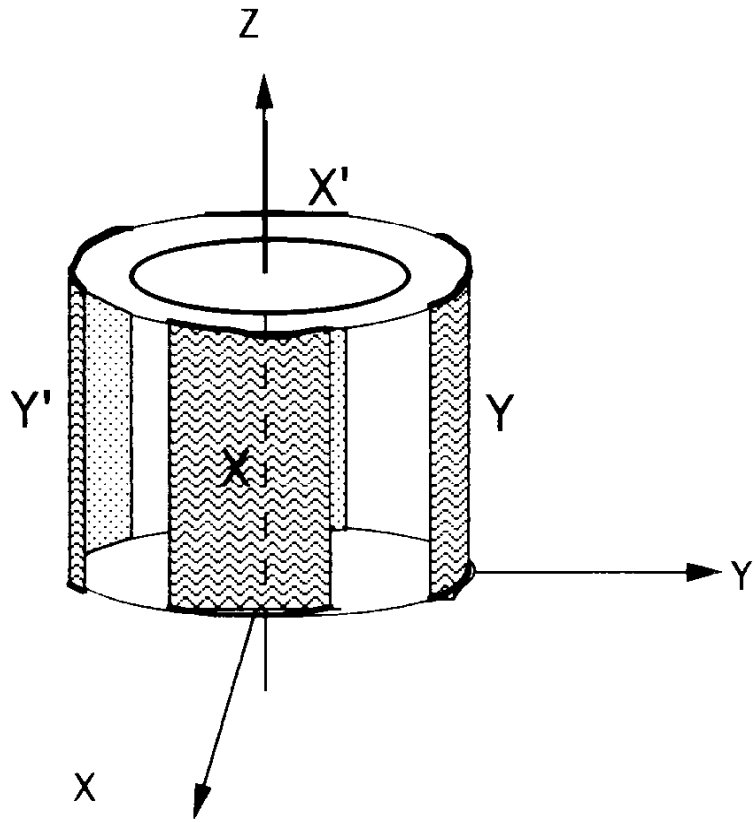


Figure 4

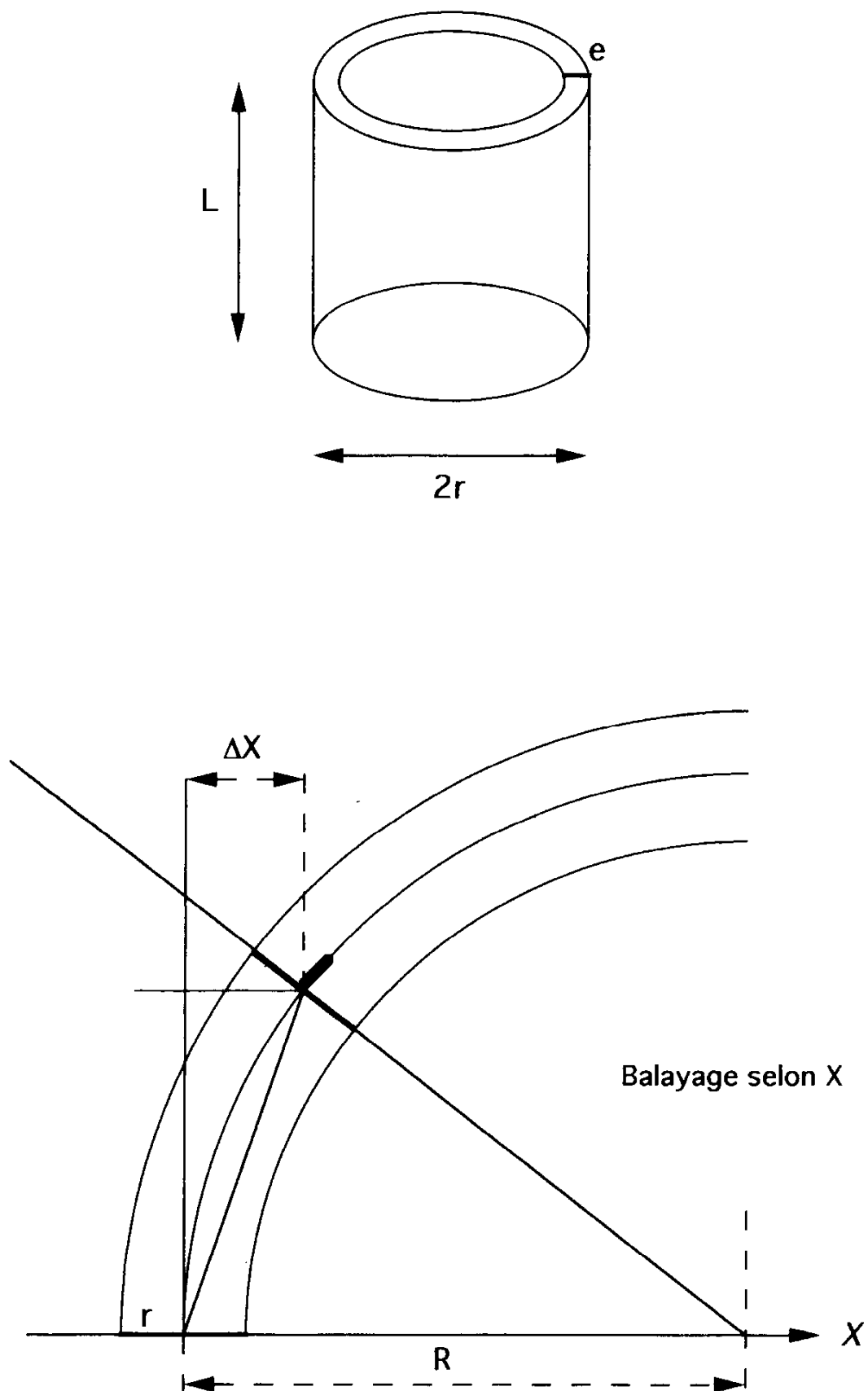


Figure 5

**SESSION DE 1993**

---

**concours externe  
de recrutement de professeurs agrégés**

---

**section : sciences physiques****option : physique appliquée****épreuve C****problème d'électricité, d'électronique, d'électrotechnique et d'automatique****Durée : 6 heures**

*Tout document interdit.*

*L'usage de la calculatrice électronique de poche — y compris calculatrice programmable et alphanumérique — à fonctionnement autonome, non imprimante, est autorisé conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*

*Les trois premières parties sont partiellement dépendantes. La quatrième partie est indépendante des précédentes. Les poids des quatre parties dans le barème de correction sont sensiblement identiques.*

*Si le candidat croit identifier une anomalie dans l'énoncé, il l'indiquera très lisiblement dans sa copie ainsi que les hypothèses qu'il aura été amené à faire pour pouvoir poursuivre sa composition.*



*Ce problème traite de la conversion analogique-numérique, et d'un exemple d'utilisation des quantités numériques obtenues après conversion. La première partie porte sur l'amplification des signaux analogiques avant conversion. Dans la deuxième partie, on étudie l'échantillonnage d'un signal analogique. La troisième partie aborde l'étape de quantification. Enfin, dans la quatrième partie, un circuit numérique traite les données numériques que l'on peut considérer avoir été obtenues par les opérations précédentes.*

## PREMIERE PARTIE

La figure 1 donne les représentations de transistors à effet de champ MOS à enrichissement, canal N et canal P, qui seront utilisées dans ce problème. La tension grille-source  $V_{GS}$  est la tension d'entrée que l'on utilise pour régler la résistance  $R_{DS}$  entre le drain et la source. On considèrera que le courant circulant dans l'électrode de grille est nul.

Le transistor canal N est dans l'état bloqué, correspondant à  $R_{DS}$  infinie, lorsque  $V_{GS} < V_{seuil}$ ,  $V_{seuil}$  étant une tension légèrement positive. Lorsque  $V_{GS} > V_{seuil} > 0$ , le transistor canal N est passant, et la résistance  $R_{DS}$  devient progressivement de l'ordre de quelques centaines d'ohms lorsque  $V_{GS}$  augmente.

Pour le transistor canal P, les conditions ci-dessus deviennent :

$V_{GS} < (-V_{seuil}) < 0$ , état passant,

$V_{GS} > (-V_{seuil})$ , état bloqué.

### Applications numériques :

$V_{seuil} = 1,5 \text{ V}$  ;  $V_{DD} = 10 \text{ V}$ . On supposera d'autre part qu'à l'état passant,  $V_D$  est voisin de  $V_S$ , quel que soit le courant circulant dans le transistor. Pour la définition de ces tensions, voir les figures 2 et 3.

- I.1 Sur un axe horizontal portant  $V_G$ , faire apparaître les modes de fonctionnement (état passant ou état bloqué) du transistor canal N de la figure 2.
- I.2 Même question pour le transistor canal P de la figure 2.
- I.3 Sur un axe horizontal portant  $V_D$ , gradué de 0 à 10 V, faire apparaître les modes de fonctionnement du transistor canal N de la figure 3, pour  $V_G = 0$ .
- I.4 Même question pour  $V_G = V_{DD}$ .
- I.5 A quelle condition ce dispositif peut-il être considéré comme un interrupteur commandé par  $V_G$  ?



- I.6 Soit le dispositif représenté figure 4, tracer l'allure de la courbe  $V_S = f(V_e)$  pour  $0 \leq V_e \leq V_{DD}$ .
- I.7 Soit le dispositif représenté figure 5. Sur deux axes parallèles, un pour le transistor  $T_1$  canal N et l'autre pour le transistor  $T_2$  canal P, axes portant  $V_e$ , avec  $0 \leq V_e \leq V_{DD}$ , faire apparaître les zones de fonctionnement des deux transistors pour  $V_C = 0$ .
- I.8 Même question pour  $V_C = V_{DD}$ .
- I.9 Si l'on considère ce dispositif comme un interrupteur commandé, préciser l'action de la tension de commande  $V_C$  sur son ouverture et sa fermeture.
- I.10 Quel est l'avantage de ce dispositif par rapport à celui de la figure 3 ?

Tous les amplificateurs opérationnels ci-dessous sont supposés avoir des impédances d'entrée infinies, et des impédances de sortie nulles. Ils sont polarisés par deux tensions continues  $\pm 10V$ . Le circuit de polarisation n'est pas représenté.

#### Applications numériques :

$\mu_0 = 10^4$ ,  $f_c = 100$  Hz,  $R_1 = 1$  k $\Omega$ ,  $R_2 = 100$  k $\Omega$ ,  $E = 150$  mV.

- I.11 Soit l'amplificateur opérationnel considéré comme idéal (amplification statique et fréquence de coupure sont infinies) de la figure 6 ; calculer l'expression du rapport  $\frac{V_s}{V_e}$ . Quel est l'intérêt de ce montage ?
- I.12 On suppose maintenant que l'amplification de cet amplificateur opérationnel est de la forme  $\underline{\mu}(f) = \mu_0 / (1 + jf/f_c)$ , avec  $\mu_0$  amplification statique,  $f$  fréquence et  $f_c$  fréquence de coupure.
- I.12.1 Mettre le rapport  $\frac{V_s}{V_e}$  sous la forme  $\mu_0' / (1 + jf/f_0')$  et préciser les valeurs de  $\mu_0'$  et  $f_0'$ .
- I.12.2 Donner l'expression du produit  $\mu_0' f_0'$ . Conclure.
- I.13 Soit l'amplificateur opérationnel considéré comme idéal de la figure 7. Donner l'expression littérale du rapport  $\frac{V_s}{V_2 - V_1}$ .

- I.14 On suppose maintenant que l'amplification de cet amplificateur opérationnel est de la forme
- $\underline{\mu}(f) = \mu_0 / (1 + jf/f_c)$ , avec  $\mu_0$  amplification statique,  $f$  fréquence et  $f_c$  fréquence de coupure.
- I.14.1 Mettre le rapport  $\frac{\underline{v}_s}{\underline{v}_2 - \underline{v}_1}$  sous la forme  $\mu_0'' / (1 + jf/f_0'')$  et préciser les valeurs de  $\mu_0''$  et  $f_0''$ .
- I.14.2 Donner l'expression du produit  $(\mu_0'' \cdot f_0'')$ . Conclure.
- I.15 Soit le montage de la figure 8, où tous les amplificateurs opérationnels sont considérés comme idéaux. Dans cette figure, l'élément noté Q est défini à la figure 5. Les deux interrupteurs notés I sont ouverts.
- I.15.1 Donner l'expression du rapport  $\frac{\underline{v}_s}{\underline{v}_2 - \underline{v}_1}$ .
- I.15.2 Quel est l'avantage de ce dispositif par rapport à celui de la figure 7 ?
- I.16 Les interrupteurs notés I sont maintenant fermés. Dans le cas où  $V_c = 0$ , donner l'expression du rapport  $\frac{\underline{v}_s}{\underline{v}_2 - \underline{v}_1}$ .
- I.17 On suppose ici que les deux amplificateurs opérationnels à contre-réaction unité sont toujours idéaux, mais que l'amplificateur opérationnel de sortie ne l'est plus, c'est à dire que son amplification est de la forme  $\underline{\mu}(f) = \mu_0 / (1 + jf/f_c)$ .
- I.17.1 Dans le cas où :
- $v_1 = v_2 = 0$  pour  $t < 0$ , et  $v_1 = 0$  et  $v_2 = E$  pour  $t \geq 0$ , montrer que  $v_s(t)$  peut se mettre sous la forme  $v_s(t) = K[1 - \exp(-t/\tau)]$ . On précisera les expressions littérales de  $K$  et  $\tau$ .
- I.17.2 Calculer la valeur numérique de  $K$ .
- I.17.3 Calculer la valeur numérique de  $\tau$ .
- I.17.4 En utilisant les valeurs calculées en I.17.2 et I.17.3, trouver la valeur numérique de  $v_s$  au temps  $t = 100 \mu s$ .
- I.18 Tous les amplificateurs sont considérés idéaux, les interrupteurs notés I sont maintenus fermés, mais maintenant  $V_c = V_{DD}$ . Donner l'expression du rapport  $\frac{\underline{v}_s}{\underline{v}_2 - \underline{v}_1}$ .

I.19 On se place ici dans l'hypothèse de la question I.17.

I.19.1 Recalculer la valeur numérique de  $K$ .

I.19.2 Recalculer la valeur numérique de  $\tau$ .

I.19.3 En utilisant les valeurs calculées en I.19.1 et I.19.2, trouver la valeur numérique de  $v_s$  au temps  $t = 100 \mu s$ .

## DEUXIEME PARTIE

On se propose ici d'étudier l'opération d'échantillonnage d'un signal analogique. On rappelle que lors d'une opération d'échantillonnage, le signal analogique  $x(t)$  est multiplié par la fonction d'échantillonnage  $e(t)$ , pour obtenir le signal échantillonné  $x_e(t)$ .

Considérons tout d'abord le cas d'un signal analogique sinusoïdal  $x_1(t) = \cos(2\pi f_1 t)$ .

II.1 Soit la fonction d'échantillonnage  $e_1(t) = \cos(2\pi F t)$ , avec  $F \gg f_1$ . Tracer les spectres bilatéraux d'amplitude des signaux  $x_1(t)$  et  $x_{e1}(t) = x_1(t) \cdot e_1(t)$ .

II.2 Soit maintenant la fonction d'échantillonnage  $e_2(t) = 1/2 + \sum_{n=1}^{\infty} \cos(2\pi n F t)$  et le signal analogique  $x_1(t)$  précédent, avec  $F \gg f_1$ . Tracer le spectre bilatéral d'amplitude du signal échantillonné  $x_{e2}(t) = x_1(t) \cdot e_2(t)$ .

Soit maintenant un signal analogique  $x_2(t)$ , possédant un spectre bilatéral continu, d'amplitude constante égale à 1, entre les fréquences  $\pm f_{\max}$ , et d'amplitude nulle hors de cet intervalle.

II.3 Tracer l'allure du spectre bilatéral d'amplitude du signal échantillonné  $x_{e3}(t) = x_2(t) \cdot e_2(t)$ , dans le cas où  $F \gg f_{\max}$ .

II.4 A partir du résultat précédent, établir la relation devant être vérifiée par  $F$  et  $f_{\max}$ , pour que le signal analogique puisse être reconstitué par un filtrage "passe-bas" appliqué au signal échantillonné.

On suppose maintenant que cette condition n'est pas remplie car  $f_{\max}$  est trop élevée ; on décide alors de modifier le spectre du signal analogique  $x_2(t)$  par un filtre appelé "filtre anti-repliement".

- II.5 Donner les caractéristiques que ce filtre doit a priori posséder.
- II.6 Soit le circuit de la figure 9 où l'amplificateur opérationnel est supposé idéal. Etablir l'expression de sa fonction de transfert  $\underline{H}(j\omega)$ .
- II.7 On pose  $Z_1 = Z_2 = R$ ,  $Z_3 = 1/2j\omega C$ , et  $Z_4 = 1/j\omega C$ . Préciser l'expression de la fonction de transfert  $\underline{H}(j\omega)$ .
- II.8 Quelle est la bande passante à -3 dB de ce circuit ?
- II.9 Tracer dans le plan de Bode l'allure du diagramme du module de la fonction de transfert  $\underline{H}(j\omega)$ , en donnant les valeurs des pentes des asymptotes.
- II.10 Ce circuit peut-il servir de filtre anti-repliement, et pourquoi ?
- II.11 Si l'on vous suggère que le filtrage anti-repliement pourrait être réalisé plus efficacement numériquement, que répondez-vous ?
- II.12 Sur la figure 10 est représenté le dispositif servant à effectuer l'échantillonnage. Représenter le signal logique  $V_c(t)$  provoquant un échantillonnage de  $x_2(t)$  à la fréquence  $F$ , sachant que chaque échantillon doit posséder une largeur  $\tau \ll 1/F$ .
- II.13 Quels sont les termes du développement en série de Fourier de  $V_c(t)$  ?
- II.14 Tracer l'allure du spectre bilatéral d'amplitude du signal échantillonné  $x_{e4}(t) = x_2(t).V_c(t)$ , dans le cas où  $F \gg f_{\max}$ , et pour  $\tau.F = 1/6$ .
- II.15 Le critère établi à la question II.4 est-il modifié, et si oui comment ?

A la suite de l'opération d'échantillonnage étudiée ici, a lieu l'opération de conversion de l'amplitude analogique en une quantité numérique (quantification). Cette étape est étudiée dans la troisième partie, mais nous allons brièvement la résumer. La plage de conversion est définie comme l'intervalle  $[0, M]$  ( $M > 0$ ) permis pour les amplitudes du signal analogique à convertir. Cette plage est considérée ici comme subdivisée en  $q = 2^n$  intervalles de largeur constante  $\Delta = M/2^n$ ,  $n$  étant le nombre de bits sur lequel travaille le convertisseur, et  $\Delta$  le pas de conversion. On considère ici que la procédure de conversion assigne la valeur  $x_k = k\Delta$  à chaque échantillon  $x_e(t)$  d'amplitude comprise entre  $k\Delta - 1/2 \Delta$  et  $k\Delta + 1/2 \Delta$ .

- II.16 L'opération de conversion ci-dessus nécessite une durée  $\tau_c$ , et pour éviter les erreurs de conversion, la variation de  $x_e(t)$  pendant  $\tau_c$ , que nous noterons  $\Delta x_e(t)$ , doit être inférieure à  $1/2 \Delta$ . Etablir le critère reliant alors  $f_{\max}$ ,  $n$  et  $\tau_c$ . On utilisera pour cela une approximation du premier ordre.

- II.17 Quel est le critère le plus restrictif, de celui du II.15 et de celui du II.16, du point de vue de  $f_{\max}$  ?
- II.18 Pour s'affranchir du critère du II.16, on utilise un bloqueur d'ordre 0,  $B_0$  (figure 11). La réponse  $h(t)$  du bloqueur à une impulsion unité  $\delta(t)$  appliquée à  $t = 0$  est définie par :  $h(t) = 1$  pour  $0 < t < T_e$  et  $h(t) = 0$  dans les autres cas, avec  $T_e = 1/F$  étant la période d'échantillonnage. Quelle est l'expression de la fonction de transfert  $\underline{B}(f)$  du bloqueur ? On considérera que le bloqueur se comporte comme un système linéaire.
- II.19 Calculer le module de  $\underline{B}(f)$ .
- II.20 Représenter ce module en fonction de  $f$ .
- II.21 Quelles conséquences sur la reconstitution du spectre du signal analogique et le critère du II.15, l'utilisation du bloqueur a-t-elle ?
- II.22 Proposer une réalisation pratique de  $B_0$ .

### TROISIEME PARTIE

On se propose ici d'étudier l'étape de quantification. La plage de conversion est définie comme l'intervalle  $[0, M]$  ( $M > 0$ ) permis pour les amplitudes du signal analogique à quantifier. Cette plage est subdivisée en  $q = 2^n$  intervalles de largeur constante  $\Delta = M/2^n$ ,  $n$  étant le nombre de bits sur lequel travaille le convertisseur, et  $\Delta$  le pas de conversion. La quantification consiste à remplacer chaque valeur des échantillons  $x_e(t)$  par un multiple entier de  $\Delta$ ,  $x_k = k\Delta$ . La quantification peut être effectuée par arrondi ou par troncature. Par arrondi, tous les échantillons  $x_e(t)$  d'amplitude comprise entre  $k\Delta - 1/2 \Delta$  et  $k\Delta + 1/2 \Delta$  sont arrondis à  $k\Delta$ . Par troncature, toute valeur comprise entre  $k\Delta$  et  $(k + 1) \Delta$  est remplacée par  $k\Delta$ .

- III.1 Tracer l'allure de la caractéristique de transfert  $x_k = f(x_e)$ , dans le cas d'une quantification par arrondi puis par troncature.
- III.2 Si l'on note  $b$  le bruit de quantification, avec  $b = x_e - x_k$ , tracer dans les deux cas ci-dessus  $b$  en fonction de  $x_e$ .

- III.3 Si l'on suppose une variation linéaire de  $x_e$  en fonction du temps  $t$ , calculer la valeur moyenne et la valeur efficace du bruit  $b$  dans le cas d'une quantification par arrondi.
- III.4 Même question dans le cas d'une quantification par troncature.
- III.5 Montrer, dans le cas d'une quantification par arrondi, que la valeur maximale, exprimée en dB, du rapport signal sur bruit  $\zeta$ , dans le cas d'un signal sinusoïdal, est une fonction linéaire de  $n$ .
- III.6 Même question dans le cas d'une quantification par troncature.
- III.7 Tracer, dans les deux cas précédents,  $\zeta_{\max}(\text{dB})$  en fonction de  $n$ . On précisera les valeurs des pentes.

Soit maintenant un signal analogique aléatoire  $y(t)$ , gaussien, de valeur moyenne  $M/2$ , d'écart type  $\sigma$  et de variance  $\sigma^2$ . Sa densité de probabilité est de la forme :

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp\left[-\frac{(x - M/2)^2}{2\sigma^2}\right]$$

On rappelle que la valeur quadratique moyenne d'un signal est égale à la somme de sa variance et du carré de sa valeur moyenne.

- III.8 Montrer que la probabilité  $P(x_0)$  que  $y(t)$  ne soit pas supérieur à  $x_0$ , peut se mettre sous la forme  $P(x_0) = P(z_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z_0} \exp(-1/2 z^2) dz$ .

On précisera l'expression de  $z_0$  en fonction de  $x_0$ .

- III.9 La fonction  $P_c(z_0) = 1 - P(z_0)$  est tracée figure 12. Etablir la relation entre l'écart type  $\sigma$  et la borne supérieure de la plage de conversion  $M$ , telle que la probabilité qu'il y ait écrêtage des valeurs positives de  $y(t)$ , lors de la quantification, soit égale à  $10^{-3}$ .
- III.10 Etablir, dans le cas d'une quantification par arrondi, l'expression du rapport signal sur bruit  $\zeta$ , exprimée en dB, dans le cas du signal aléatoire  $y(t)$  répondant au critère ci-dessus. On utilisera les valeurs efficaces du bruit calculées au III.3.
- III.11 Même question dans le cas d'une quantification par troncature. On utilisera les valeurs efficaces du bruit calculées au III.4.
- III.12 Les valeurs quantifiées  $x_k$  sont représentées par des valeurs numériques. Le système de numération employé étant le système binaire, de combien d'éléments binaires a-t-on besoin pour réaliser l'opération de quantification ci-dessus ?

III.13 Pour diminuer le nombre d'éléments binaires nécessaires à la transmission du résultat, on décide de ne transmettre que les variations de  $x_k$ , c'est à dire trois types de message : a) pas de variation, b) accroissement de  $\Delta$ , c) diminution de  $\Delta$ . Combien d'éléments binaires sont ici nécessaires ?

III.14 Si l'on pose que la vitesse maximale de variation du signal  $x(t)$  est égale à  $\Delta/T_0$ , établir la relation devant être vérifiée par  $T_e$  (période d'échantillonnage), et  $T_0$  pour que l'opération décrite au III.13 soit possible.

On considère le dispositif représenté figure 13 où les tensions  $V$  indicées de 1 à 6 sont des tensions de référence positives ou négatives, et où  $V_x$  est une tension continue positive à quantifier en amplitude. Les amplificateurs opérationnels supposés idéaux sont alimentés en  $\pm 10$  V. On considèrera que la valeur de  $r_1$  est telle que si un inverseur a sa sortie à  $+5$  V, le transistor bipolaire connecté à  $r_1$  est passant saturé avec  $V_{CEsat} \approx 0$ , et que si la sortie de l'inverseur est à  $0$  V, le transistor est bloqué. On considèrera enfin que la valeur de  $r_2$  est telle que si un amplificateur opérationnel a sa sortie à  $-10$  V, la diode Zener correspondante conduit en présentant à ses bornes une tension  $V_d \approx 0$ , et que si la sortie de l'amplificateur opérationnel est à  $+10$  V, la diode fonctionne en mode Zener .

III.15 Trouver la relation entre  $V_1$  et  $V_4$  pour que :

- si  $V_x < V_4$ ,  $V_A = -V_x$ ,
- si  $V_x > V_4$ ,  $V_A = V_4 - V_x$ .

III.16 On suppose que la même relation existe entre  $V_2$  et  $V_5$  d'une part, et entre  $V_3$  et  $V_6$  d'autre part. On pose  $V_4 = 5$  V. Calculer les amplitudes de  $V_5$  et  $V_6$ , pour que le système de la figure 13 puisse servir à la quantification de  $V_x$ , avec un pas de conversion constant.

III.17 Identifier les sorties numériques du dispositif, en indiquant où se situe le poids fort.

III.18 Que vaut dans ce cas la plage de conversion ?

III.19 Calculer le pas de conversion  $\Delta$ .

III.20 La conversion a-t-elle lieu par arrondi ou par troncature ?

### QUATRIEME PARTIE

On étudie ici un exemple de manipulation de nombres binaires tels que ceux obtenus avec le dispositif précédent. On utilise pour cela le circuit présenté à la figure 14. Deux nombres binaires  $x$  et  $y$ , codés sur trois bits en binaire naturel, sont rangés à partir du poids faible (rangs 0) dans deux registres de 4 bits notés " $x$ " et " $y$ ". Les bits de poids fort de chacun des registres (rangs 3) sont tous les deux zéro. Dans le circuit de la figure 14, un troisième registre noté " $d$ ", un additionneur  $\Sigma$ , et divers circuits combinatoires sont également utilisés. L'additionneur est un additionneur parallèle de capacité 4 bits, possédant deux groupes d'entrées parallèles notées  $E$  et  $E'$ , ainsi qu'une entrée et une sortie de report notées respectivement  $C_0$  et  $C_4$ . Les entrées  $E_n$  sont élaborées à partir des variables  $D_n$  et  $\bar{D}_n$  comme l'est l'entrée  $E_0$  à partir de  $D_0$  et  $\bar{D}_0$  ainsi qu'indiqué figure 14.

- IV.1 Soit  $N$  le rapport du nombre de fronts montants du signal  $S$ , sur le nombre de fronts montants du signal d'horloge  $H$ , comptés sur un intervalle de temps donné. Etablir en toute généralité la relation existant entre  $N$ ,  $x$  et  $y$  pour un nombre important  $n$  de périodes de  $H$ .
- IV.2 Quelle est la fonction réalisée par ce circuit ?
- IV.3 Préciser les bornes entre lesquelles évolue le contenu de l'additionneur.
- IV.4 Quelle condition doivent satisfaire les nombres  $x$  et  $y$  pour que l'intervalle de temps entre deux fronts montants du signal  $S$  soit constant ?
- IV.5 Quelle est la fonction alors réalisée dans ce cas particulier ?
- IV.6 Imaginer une application pratique, dans le domaine de l'affichage sur écran vidéo, de l'algorithme mis en œuvre par ce circuit.



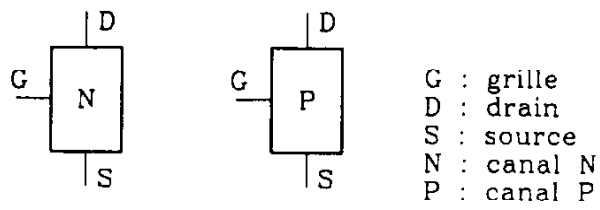


Figure : 1

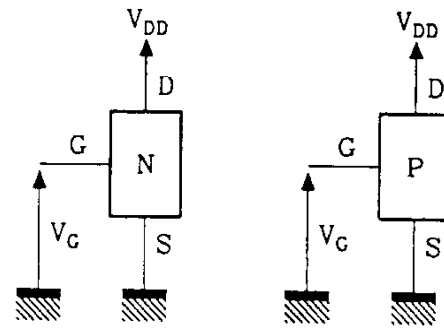


Figure : 2

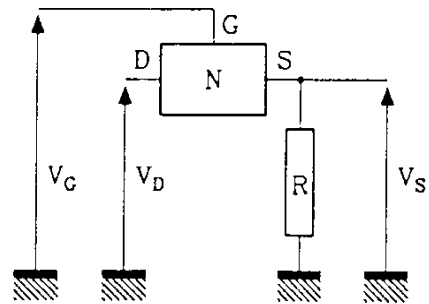


Figure : 3

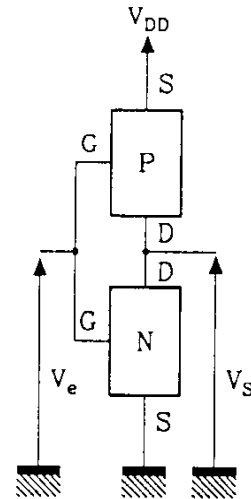


Figure : 4

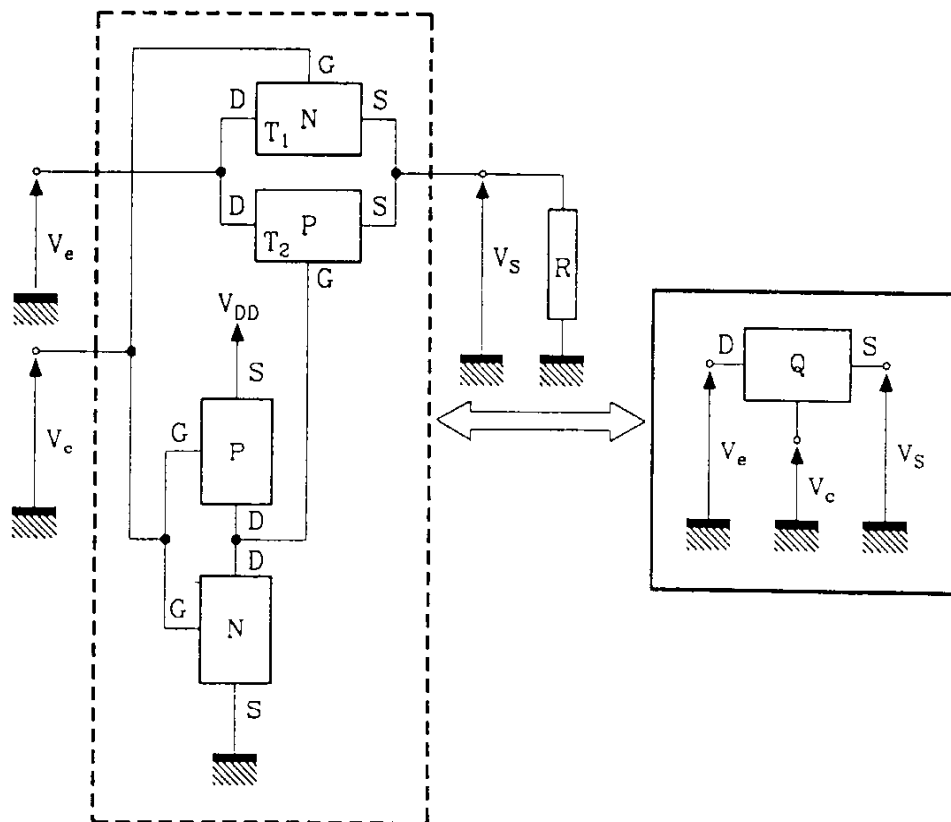


Figure : 5

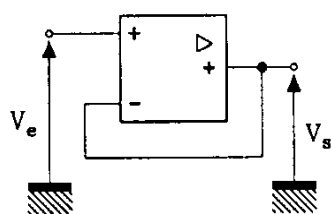


Figure : 6

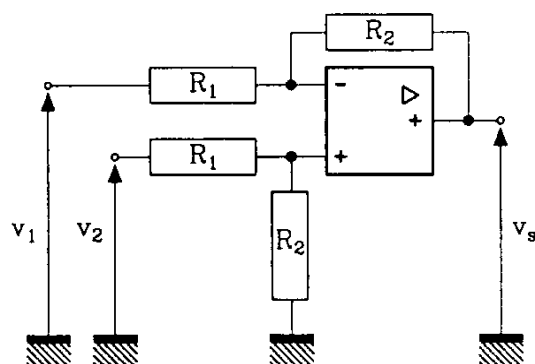


Figure : 7

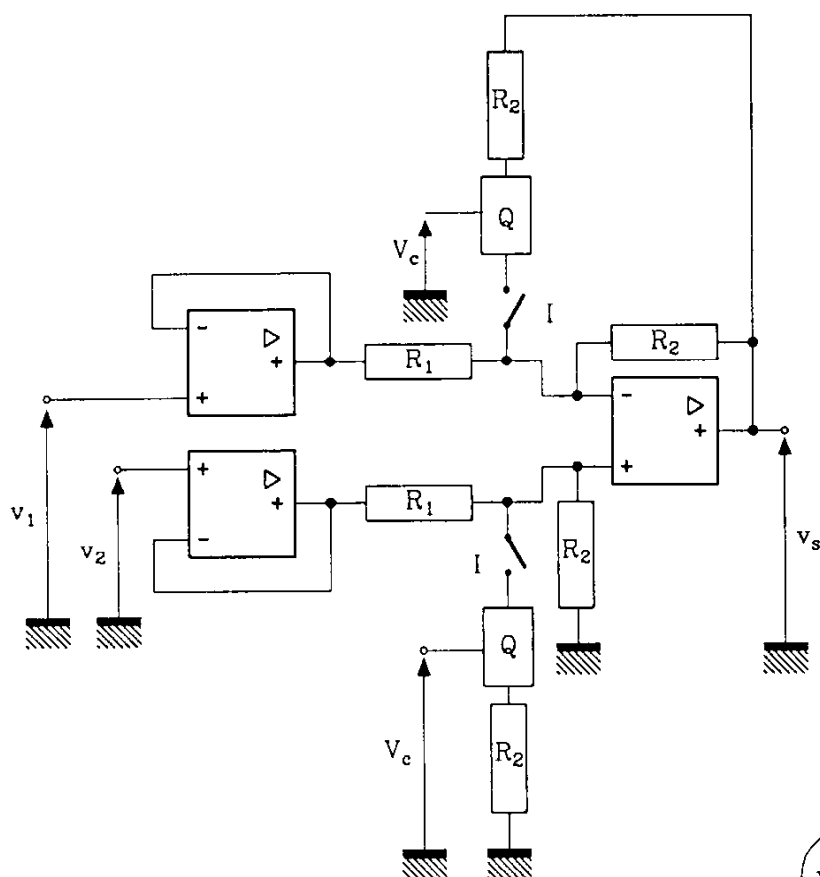


Figure : 8

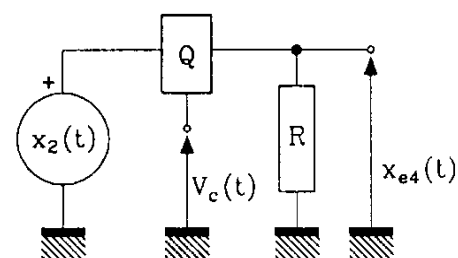


Figure : 10

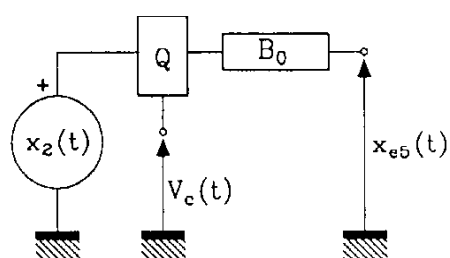


Figure : 11

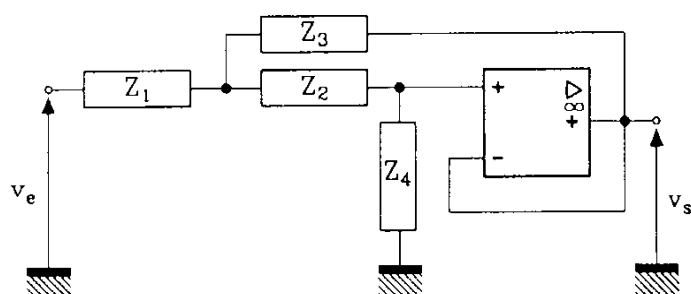


Figure : 9

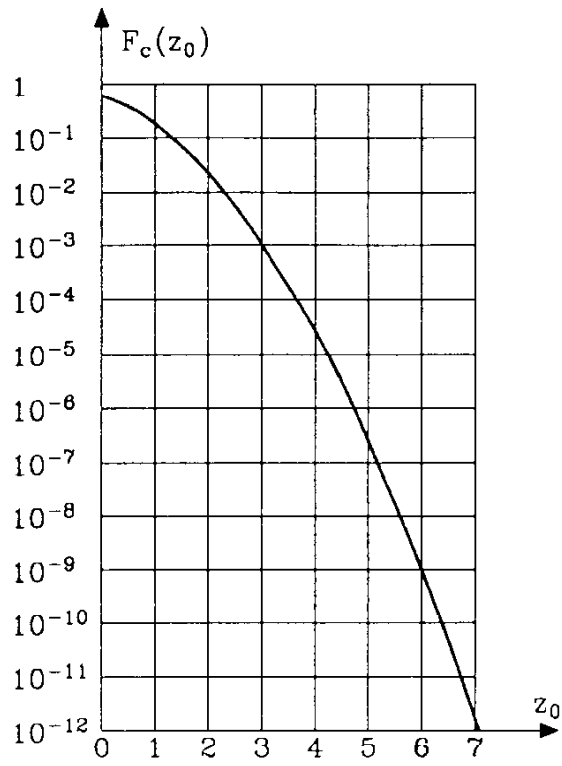
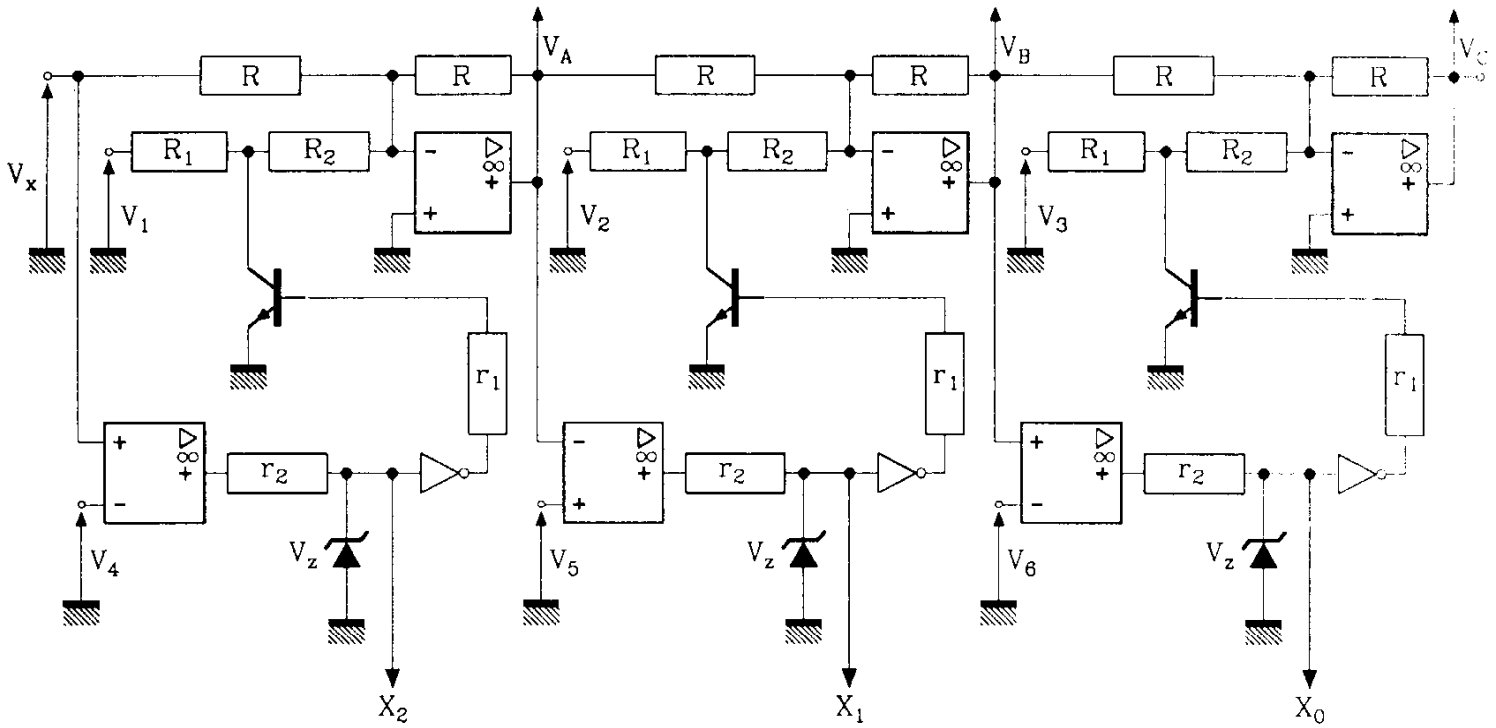


Figure : 12



(Pour chaque cellule :  $R_1 = (1-\alpha).R$   $R_2 = \alpha.R$  et  $V_z = 5v$ )

Figure : 13

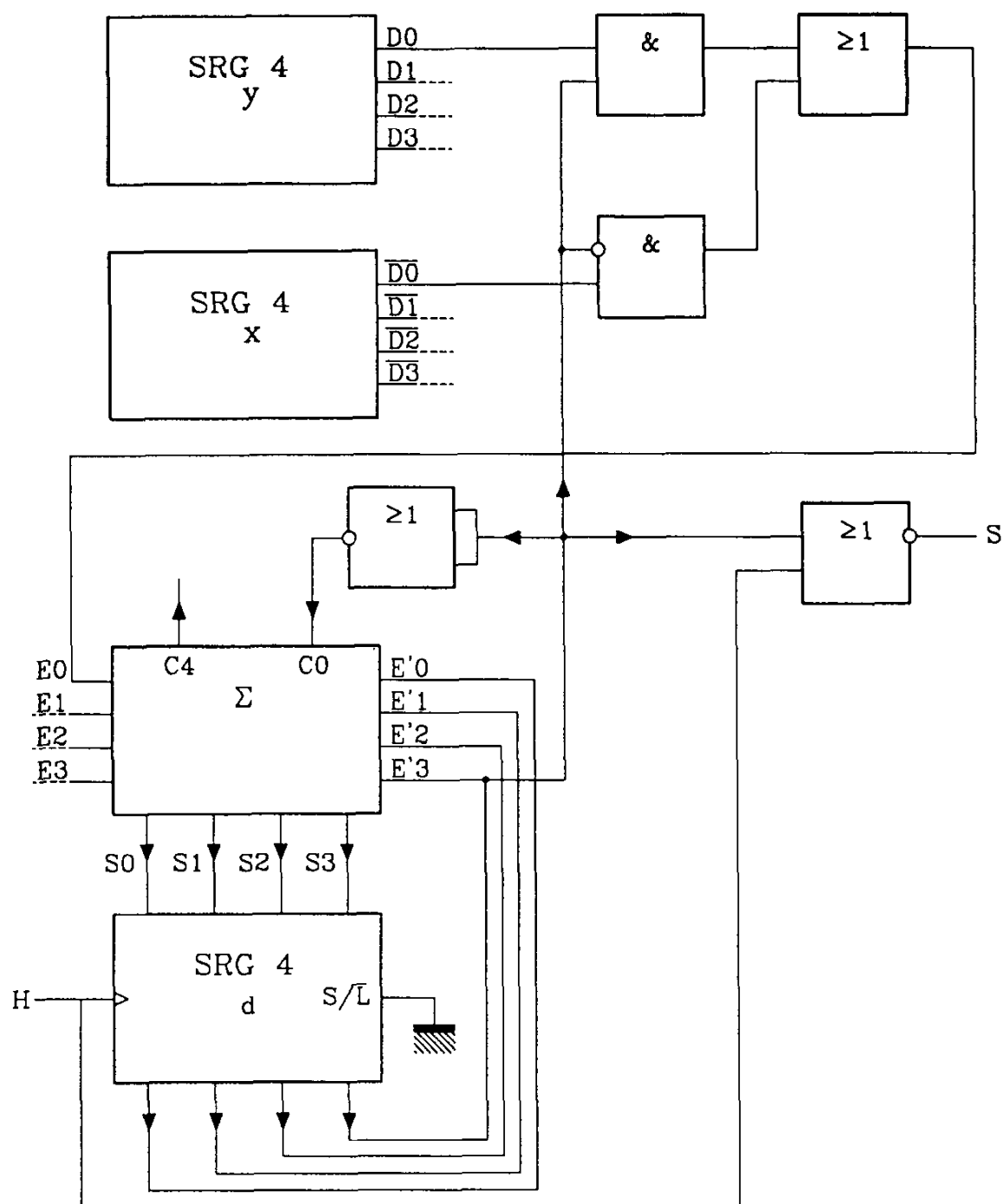


Figure : 14

**SESSION DE 1993****concours externe  
de recrutement de professeurs certifiés****section : sciences physiques**

composition de physique avec applications

**Durée : 5 heures**

*Calculatrice électronique de poche — y compris calculatrice programmable et alpha-numérique — à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*

*Les candidats doivent reporter sur leur copie, devant leurs réponses, la numération complète (chiffres et lettres) des questions de l'énoncé.*

*Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant la raison des initiatives qu'il est amené à prendre de ce fait.*

Pour les calculs numériques demandés on se limitera aux trois premiers chiffres significatifs. L'indication de l'unité employée devra être précisée pour chacun des résultats numériques.

MATÉRIEL: COMPAS, RÈGLE, ÉQUERRE, RAPPORTEUR

Au cours de ce problème, on va étudier quelques phénomènes naturels.

## Première Partie: l'Arc-en-Ciel

### A. Modélisation optique

#### I. Etude géométrique

*L'étude de l'arc-en-ciel commence par le calcul de la déviation de la lumière — supposée ici monochromatique — dans une goutte d'eau sphérique.*

*Le document n°1 (à rendre complété avec la copie) indique la coupe d'une goutte d'eau et dans le plan méridien le rayon incident  $S$ .*

**I.1.** Rappeler les lois de Snell-Descartes pour la réflexion puis la réfraction pour deux milieux d'indices absolus respectifs  $n_1$  et  $n_2$ .

**I.2.** A l'aide des figures 1.a et 1.b, donner l'expression de l'angle de déviation  $D$ , en fonction de  $i$  pour la réflexion, et en fonction de  $i_1$ ,  $i_2$ ,  $n_1$  et  $n_2$  pour la réfraction.

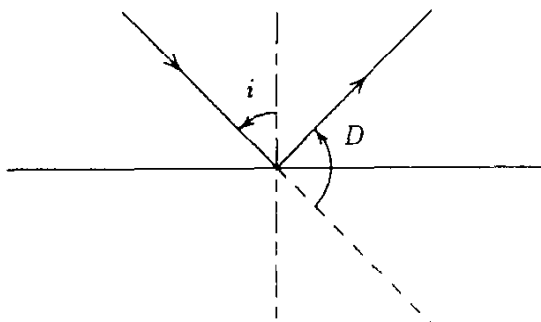


Figure 1.a

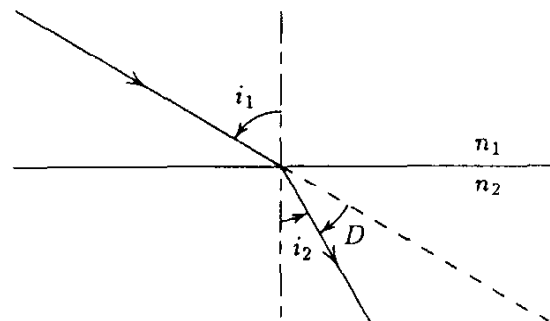


Figure 1.b

I.3.a. On trace, dans cette question, à la surface du dioptre sphérique, pour le rayon incident  $S$ , le rayon réfracté  $R_1$  dans la goutte d'eau.

Compléter le document n°1. (le rayon réfléchi en  $M$  ne sera pas tracé.)

I.3.b. Le rayon  $R_1$  arrive en  $N$  à la surface interne du dioptre. Compléter le document n°1 et commenter brièvement.

I.3.c. Déterminer la déviation  $D$  pour le rayon sorti de la goutte après avoir subi **une** réflexion interne. On exprimera  $D$  en fonction de  $i$  et de  $n$ .

I.3.d. Montrer que la déviation  $D$  passe par un extremum  $D_m$  pour une valeur  $i_m$  de  $i$ . Montrer que  $D_m$  est un minimum dans le cas où  $n = 4/3$ .

Calculer  $D_m$  pour  $n = 4/3$ .

La hauteur d'incidence est la distance qui sépare le rayon incident d'un axe parallèle passant par le centre de la goutte (on pourrait l'appeler également par analogie paramètre d'impact). Calculer la hauteur d'incidence en fonction du rayon de la goutte au minimum de déviation.

*Le modèle de l'arc-en-ciel est introduit à partir du concept de goutte d'eau sphérique de rayon  $R$  et d'indice  $n$ , recevant des rayons lumineux provenant du Soleil supposé ponctuel et à l'infini. Le rayon lumineux pénètre dans la goutte, y subit une réflexion interne et en ressort.*

#### I.4. Etude qualitative

I.4.a. Pourquoi observe-t-on toujours un cercle ou un arc de cercle? On s'aidera du schéma de situation ci-dessous pour se rendre compte de la symétrie du phénomène.

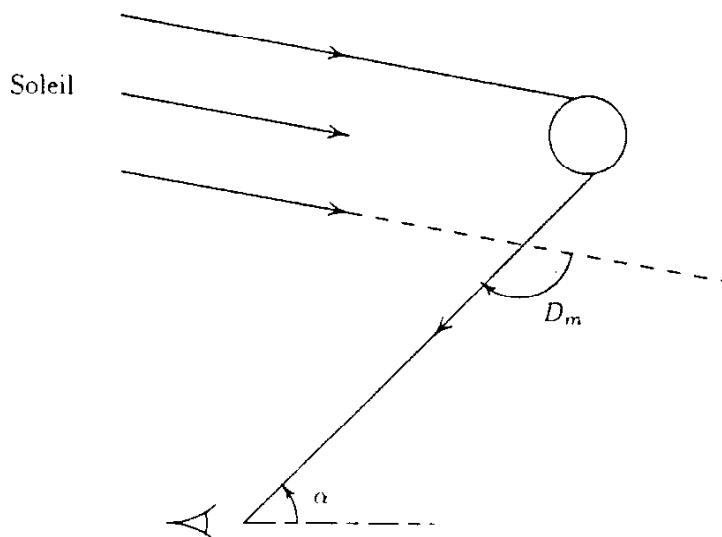


Figure II

I.4.b. Pourquoi l'observation du phénomène est-elle difficile ou impossible à midi?

I.4.c. Deux observateurs distants de quelques mètres voient-ils la même image du phénomène?

I.5. Imaginer un dispositif simple à monter au lycée (en laboratoire) pour sensibiliser les élèves au phénomène.

## II. Etude de la dispersion

*On travaille en lumière blanche dans la partie A.II.*

**II.1.** Quelle est l'étendue du spectre visible dans le domaine des longueurs d'onde?

**II.2.** Pourquoi observe-t-on des couleurs dans l'arc-en-ciel?

**II.3.** Montrer que la déviation minimale croît avec l'indice  $n$  de la goutte et estimer la variation de la déviation  $\Delta D$  pour une variation d'indice  $\Delta n = 0,01$ . On peut considérer que l'incidence  $i$  correspondant à la déviation minimale est sensiblement constante pour l'ensemble du spectre visible.

**II.4.** En posant  $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$ ,  $A$  et  $B$  étant positifs, indiquer, du violet ou du rouge, la couleur qui est la plus déviée. Pour cela, on calculera les variations de  $\alpha$ , où  $\alpha$  est l'inclinaison des rayons issus du sommet de l'arc pour l'observateur terrestre.

**II.5.** Imaginer un dispositif simple à monter au lycée (au laboratoire ou en plein air) pour présenter un phénomène analogue.

## B. Etude de la goutte d'eau

*La forme et la taille de la goutte sont deux éléments déterminants dans l'observation du phénomène.*

### I. Formation des gouttes

L'état de surface libre de l'eau dans l'atmosphère dépend de deux variables indépendantes: la température  $T$  et la surface libre  $s$  du liquide.

Au cours d'une transformation infinitésimale réversible qui augmente la température de  $dT$  et la surface libre de la goutte de  $ds$ , il faut fournir respectivement une quantité de chaleur:

$$\delta Q = c dT + k ds$$

et un travail:

$$\delta W = A ds$$

$A$ , fonction de la seule température ( $A = aT + b$ , avec  $a$  et  $b$  constantes), désigne la "constante" de tension superficielle du liquide.

Pour l'eau,

$$A = 0,070 \text{ N.m}^{-1} \quad \text{à } 27^\circ\text{C}$$

$$A = 0,068 \text{ N.m}^{-1} \quad \text{à } 47^\circ\text{C}$$

**I.1.** Enoncer le premier principe de la thermodynamique; exprimer la différentielle  $dU$  de l'énergie interne. Comment peut-on appeler  $c$  et  $k$ ?

**I.2.** Enoncer le deuxième principe de la thermodynamique. Exprimer la différentielle de l'entropie.

**I.3.** Exprimer  $k$  en fonction de  $T$  et de  $\frac{dA}{dT}$  en partant des relations qui donnent  $dU$  et  $dS$ .



## II. Etude de l'accroissement de la taille d'une goutte d'eau

On peut modéliser le processus en admettant que les gouttes tombent verticalement dans un champ de pesanteur uniforme à partir du point  $O$ , suivant un axe  $Oz$  dirigé vers le bas, avec une vitesse  $v = \frac{dz}{dt}$  à travers un nuage de gouttelettes immobiles: celles-ci s'agrègent à la goutte en chute et accroissent ainsi sa masse  $m$ .

Le taux d'accroissement vaut  $\frac{dm}{dt} = k \cdot m \cdot v$ ; ( $k > 0$ ).

II.1. En quelle unité S.I. s'exprime  $k$ ?

II.2. Calculer l'accroissement de la quantité de mouvement entre les instants  $t$  et  $t + dt$  par deux méthodes différentes; établir l'équation différentielle qui relie  $v$ ,  $t$  et les constantes du problème.

II.3. En déduire la relation entre la vitesse  $v$  et la distance parcourue  $z$ ; on prendra  $v = 0$  pour  $t = 0$ .

Application numérique:  $z = 1 \text{ km}$  et  $k = 5 \cdot 10^{-4} \text{ S.I.}$  Calculer  $v$ .

Ainsi, la chute rapide des grosses gouttes (diamètre de l'ordre du micromètre) est responsable du phénomène. D'ailleurs, on constate un contraste entre le haut et le bas du nuage, où les gouttes ont eu le temps de grossir.

II.4. Après avoir atteint  $50 \text{ m.s}^{-1}$ , la chute se poursuit à vitesse constante. En admettant que la chaleur produite par le frottement de l'air chauffe la goutte, calculer l'élévation de température au bout de  $1 \text{ km}$  de chute.

Chaleur massique de l'eau:  $4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

## C. Analogie avec l'arc-en-ciel atomique

*Un arc-en-ciel atomique est observé lors d'une collision entre deux atomes dans un gaz: lorsque des atomes éloignés se rapprochent, ils sont d'abord soumis à une attraction qui croît régulièrement puis, à plus faible distance, les nuages électroniques commencent à s'interpénétrer, les forces d'attraction diminuent et se transforment en forces répulsives.*

*Egalement, l'interaction particule  $\alpha$ /noyau-cible d'or, peut correspondre à la même approche. Par ailleurs, elle a été au départ de la technique du moment cinétique appliqué à l'arc-en-ciel optique, mise au point par Poincaré et parachevée il y a tout juste 20 ans.*

### Diffraction d'une particule $\alpha$ par un noyau d'or

On étudie dans un référentiel galiléen associé à un noyau d'or considéré comme cible, de masse  $M$  et de charge  $Q = Ze$ , le mouvement d'une particule  $\alpha$ , charge ponctuelle  $q$  de masse  $m$ , qui sera soumise à la seule force coulombienne. La position de la particule est repérée par  $\overrightarrow{OM} = r\vec{e}_r$ , et sa vitesse  $\vec{v} = \frac{d\overrightarrow{OM}}{dt}$ ;  $O$ , centre des forces sera sur la cible.

I.1. Qu'appelle-t-on particule  $\alpha$ ?

**I.2.** Montrer qualitativement qu'il est légitime de négliger les forces gravitationnelles vis-à-vis des forces coulombiennes.

**I.3.** En comparant qualitativement  $m$  et  $M$ , justifier l'approximation consistant à traiter le problème comme si la cible est immobile.

**I.4.** Montrer que  $\vec{\sigma}$ , le moment cinétique en  $O$  de la particule  $\alpha$ , est une constante du mouvement. En conclure que le mouvement sera plan. Préciser ce plan.

**I.5.** Dans le plan de la trajectoire, on repère le point  $M$  par ses coordonnées polaires  $r$  et  $\theta$ .

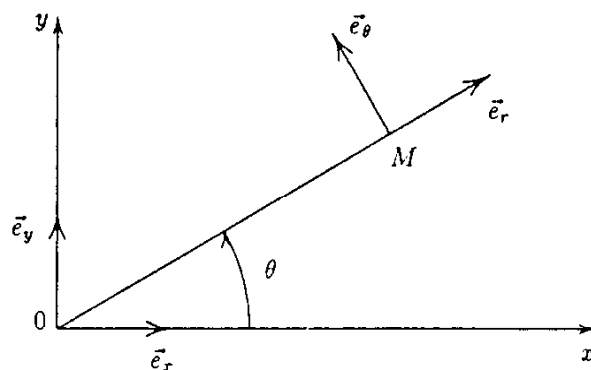


Figure III

Montrer que  $r^2\dot{\theta} = C$ ;  $C$  constante.

**I.6.** Montrer que l'énergie mécanique  $E_m$  est aussi une constante du mouvement.

**I.7.** Exprimer  $E_m$  en fonction de  $\sigma$ ,  $m$ ,  $r$ ,  $\dot{r}$  et  $E_p$ :  $E_p$  énergie potentielle.

**I.8.** Sachant que les forces appliquées s'écrivent  $\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}}E_p$ , calculer  $\vec{F}$  en fonction de  $\sigma$ ,  $m$ ,  $u$  et de la dérivée seconde de  $u = \frac{1}{r}$  par rapport à  $\theta$ , la relation obtenue s'appelant "formule de Binet".

**I.9.** En explicitant  $\vec{F}$ , former l'équation différentielle satisfaite par  $u(\theta)$  et en déduire que, dans le cas de la diffusion coulombienne, la particule décrit une hyperbole répondant à l'équation en coordonnées polaires

$$r(\theta) = \frac{p}{1 + pA \cos(\theta - \beta)}$$

Expliciter  $p$ ,  $A$ ,  $\beta$ .

## Deuxième Partie: Electricité dans l'Atmosphère

### A. Etude de décharges électriques

Pour mesurer les tensions importantes qui peuvent prendre naissance lors d'un phénomène météorologique, on peut avoir recours au dispositif ci-dessous, simplification de l'électromètre d'Abraham.

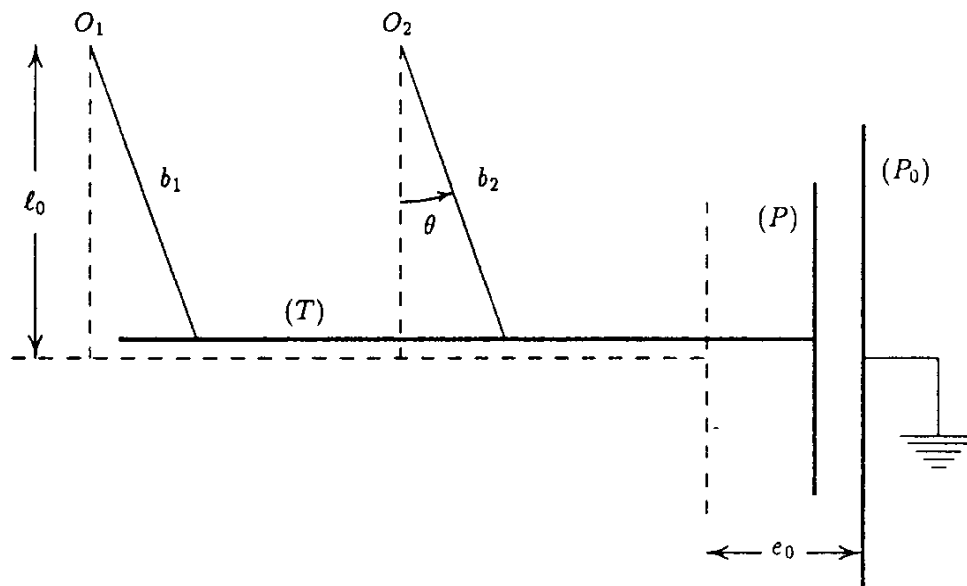


Figure IV

Ce dispositif comporte essentiellement un plateau ( $P$ ) circulaire, de surface  $S$  sur l'axe duquel est soudée d'un seul côté une tige ( $T$ ); la tige est constamment maintenue horizontale grâce à une suspension bifilaire ( $O_1, b_1, O_2, b_2$ ); les barres  $b_1$  et  $b_2$  sont constamment dans un même plan vertical — celui de la figure —, et leur longueur commune est  $\ell_0$ . La masse de cet équipement mobile est  $m$ .

On met en regard du plateau ( $P$ ) un plateau ( $P_0$ ) qui est à la terre. Lorsque l'équipage mobile est également au potentiel nul,  $b_1$  et  $b_2$  sont verticales et la distance ( $P$ )—( $P_0$ ) vaut  $e_0$ .

Si l'on soumet l'équipage mobile à un potentiel  $V$ , il se déplace sous l'effet d'actions électrostatiques que l'on considérera comme situées exclusivement sur ( $P$ ). Le champ électrostatique régnant entre ( $P$ ) et ( $P_0$ ) est supposé être celui qui y règnerait s'il n'y avait pas d'effets de bord.

**I.1.**  $V$  étant donné et  $\theta$  supposé connu, quelle est l'expression de la force  $F$  qui s'exerce sur le plateau ( $P$ ) en fonction de  $\epsilon_0$ ,  $V$ ,  $S$ ,  $e_0$ ,  $\ell_0$  et  $\theta$ ?

**I.2.** En déduire l'équation qui donne la valeur de  $\theta$  à l'équilibre en fonction des paramètres  $\epsilon_0$ ,  $V$ ,  $S$ ,  $e_0$ ,  $\ell_0$ ,  $m$  et  $g$ .

**I.3.** On suppose que  $V$  soit suffisamment "faible" pour que  $\theta \ll 1$ . Donner dans ce cas une expression approchée de  $\theta$  en fonction des mêmes paramètres.

**I.4.** On prend  $S = 10^{-2} \text{ m}^2$ ,  $e_0 = 10^{-1} \text{ m}$ ,  $\ell_0 = 1 \text{ m}$ ,  $m = 1 \text{ kg}$ ,  $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$ .

**I.4.a.** Quelle est la valeur maximale que pourrait prendre  $\theta$ ?

**I.4.b.** On considère que l'appareil ne peut fonctionner que si  $\theta$  ne dépasse pas la moitié de cette valeur maximale. A quelle tension maximale mesurable  $V_{max}$  ceci correspond-il?

## B. Le tonnerre

Le tonnerre qui accompagne la foudre se propage dans l'air considéré comme un milieu compressible et illimité.

L'onde acoustique définie sera plane et correspondra à la propagation de la perturbation touchant la pression  $P$ , la masse volumique  $R$  et la vitesse  $v$  d'une tranche de gaz. On écrira:

$$P = P_0 + p(x, t)$$

$$R = \rho_0 + \rho(x, t)$$

$$v = 0 + v(x, t)$$

$p(x, t)$ ,  $\rho(x, t)$  et  $v(x, t)$  étant considérés comme très petits devant respectivement  $P$ ,  $R$  et  $v$ . Ainsi, par exemple, pour  $P_0$  voisin de 1 bar, les surpressions  $p(x, t)$  ne dépassent pas quelques dizaines de pascals.

**I.** Qu'appelle-t-on ondes planes longitudinales?

**II.** A partir de la relation d'Euler qui s'écrit simplement dans le cas considéré

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\frac{1}{R} \overrightarrow{\text{grad}} P$$

donner la relation (1) qui relie  $\frac{\partial v}{\partial t}$  et  $\frac{\partial p}{\partial x}$

**III.** Pour une transformation isentropique — cas du son dans l'air — on définit le coefficient de compressibilité isentropique — supposé constant —:  $\chi_s = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_s$ ; montrer que

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{\rho_0 \chi_s} \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

**IV.** La conservation de la masse se traduit par

$$\text{div}(R\vec{v}) + \frac{\partial R}{\partial t} = 0$$

Etablir l'équation différentielle de la propagation.

**V.** A partir de la relation de Laplace  $PV^\gamma = \text{constante}$ , valable pour une transformation isentropique, calculer la célérité du son dans l'air à 27°C.

On prendra pour l'air

$$\gamma = 1.4$$

$$R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$$

L'intervalle de temps qui sépare l'apparition de la foudre de la perception du tonnerre est de  $10\text{ s}$ ; à quelle distance approximative de l'observateur est tombée la foudre?

### C. Fluctuations du champ magnétique terrestre

Au cours de ces phénomènes atmosphériques, des fluctuations du champ magnétique terrestre peuvent être décelées; la mesure de ces variations peut se faire à partir d'une sorte de pont de Wheatstone, dont l'un des résistors a une résistance qui dépend du champ

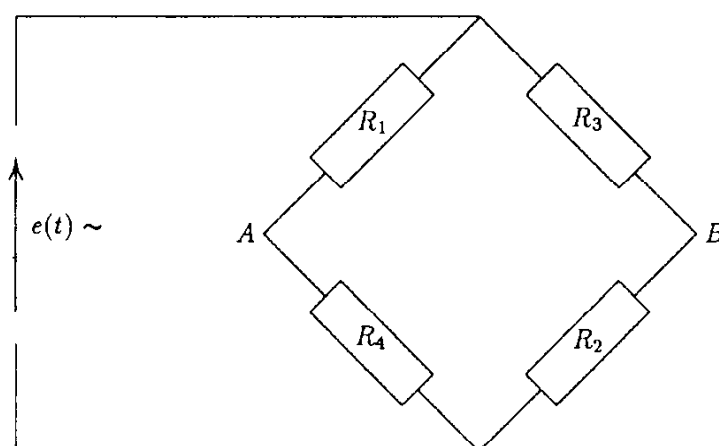


Figure V

I. Enoncer le théorème de Thévenin. Déterminer  $V_{AB} = V_A - V_B$  en fonction de  $R_1, R_2, R_3, R_4$  et  $e(t)$ , f.é.m alternative sinusoïdale.

Quand dit-on que le pont est équilibré? Quelle est alors la relation entre les  $R_i$ ?

II. On considère le cas où  $R_2 = R_3 = R_4 = r$  et  $R_1 = r(1 + aB)$ . Les composantes permanentes du champ magnétique terrestre étant compensées par un dispositif approprié, donner l'expression de  $V_{AB}$  en fonction du champ  $B$  qui a pris naissance. On prendra

$$a = 10^4 T^{-1}$$

$$V_{AB} = 0,1\text{ mV}$$

$$e_{\max} = 1\text{ V}$$

III. Pour déceler  $V_{AB}$ , il faut au préalable l'amplifier. Pour cela, on place aux bornes  $A$  et  $B$  le primaire

d'un transformateur parfait.

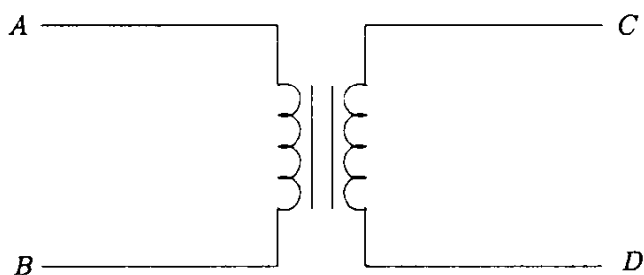


Figure VI

Préciser en quelques lignes le principe sur lequel il se fonde, ainsi que les relations entre grandeurs d'entrée et de sortie; le secondaire débitant dans une charge. Quelles sont les principales applications des transformateurs?

IV. L'amplification du signal est assurée par un amplificateur opérationnel idéal. Déterminer la relation entre  $v_S$  et  $V_C - V_D$ , puis  $v_S$  et  $B$ .

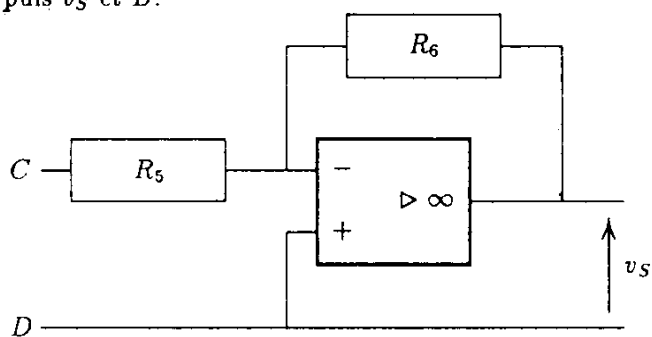


Figure VII

## Troisième Partie: le Soleil

Le texte ci-dessous est adapté du mensuel "La Recherche" d'Avril 1991. Faites-en une lecture attentive pour répondre aux questions qui suivent:

*"Le cœur du Soleil est une centrale nucléaire qui délivre une quantité fabuleuse d'énergie ( $3,86 \times 10^{26} W$ ). Dans cet environnement, les protons fusionnent pour créer un noyau de deutérium en produisant un positron et un neutrino. Le deutérium sert de base à l'édification de noyaux plus massifs.*

*Nous avons en fait trois cycles différents auxquels nous avons assigné les chiffres I, II et III.*

*Le premier cycle est le plus important: deux protons fusionnent pour fabriquer un deutérium en émettant un neutrino et un positron. Le deutérium peut se transformer en  $^3\text{He}$  en capturant un proton. Lorsque deux  $^3\text{He}$  ont été formés, ils peuvent fusionner en un  $^4\text{He}$  en relâchant deux protons. Mais il peut arriver que les deux isotopes de l'hélium fusionnent pour donner un isotope du béryllium, le  $^7\text{Be}$ . A partir de là s'ouvrent deux possibilités. En général, le  $^7\text{Be}$  va capturer un électron et se transformer en lithium  $^7\text{Li}$  en émettant un neutrino.*

*Le deuxième cycle va se terminer lorsque le lithium va capturer un proton pour donner deux  $^4\text{He}$ . Il reste un troisième cycle, plus rare, mais important pour l'observation des neutrinos: si au lieu de capturer un électron, le  $^7\text{Be}$  capture un proton, il se transforme immédiatement en un état excité du béryllium, en émettant un neutrino. Le troisième cycle se termine par la désintégration du  $^8\text{Be}$  en deux  $^4\text{He}$ .*

*Pour la détection des neutrinos, il suffit d'utiliser la réaction de la transformation d'un isotope du chlore,  $^{37}\text{Cl}$ , en un isotope radioactif de l'argon,  $^{37}\text{Ar}$ ."*

**I.** Qu'est-ce qu'un positron, un neutrino?

Regrouper en un tableau la chaîne de réactions pour les trois cycles.

A quelle perte de masse par seconde correspond l'énergie délivrée par le Soleil?

Ecrire la réaction de passage du chlore  $^{37}\text{Cl}$  à l'argon  $^{37}\text{Ar}$ . On donne:

$$X = [M(^{37}\text{Cl}) - M(^{37}\text{Ar}) - m(e^-)] \cdot c^2 = -1 \text{ MeV}$$

$$m(e^-)c^2 = 0,5 \text{ MeV}$$

$$\text{Energie du neutrino } T(\nu) = 1,4 \text{ MeV}$$

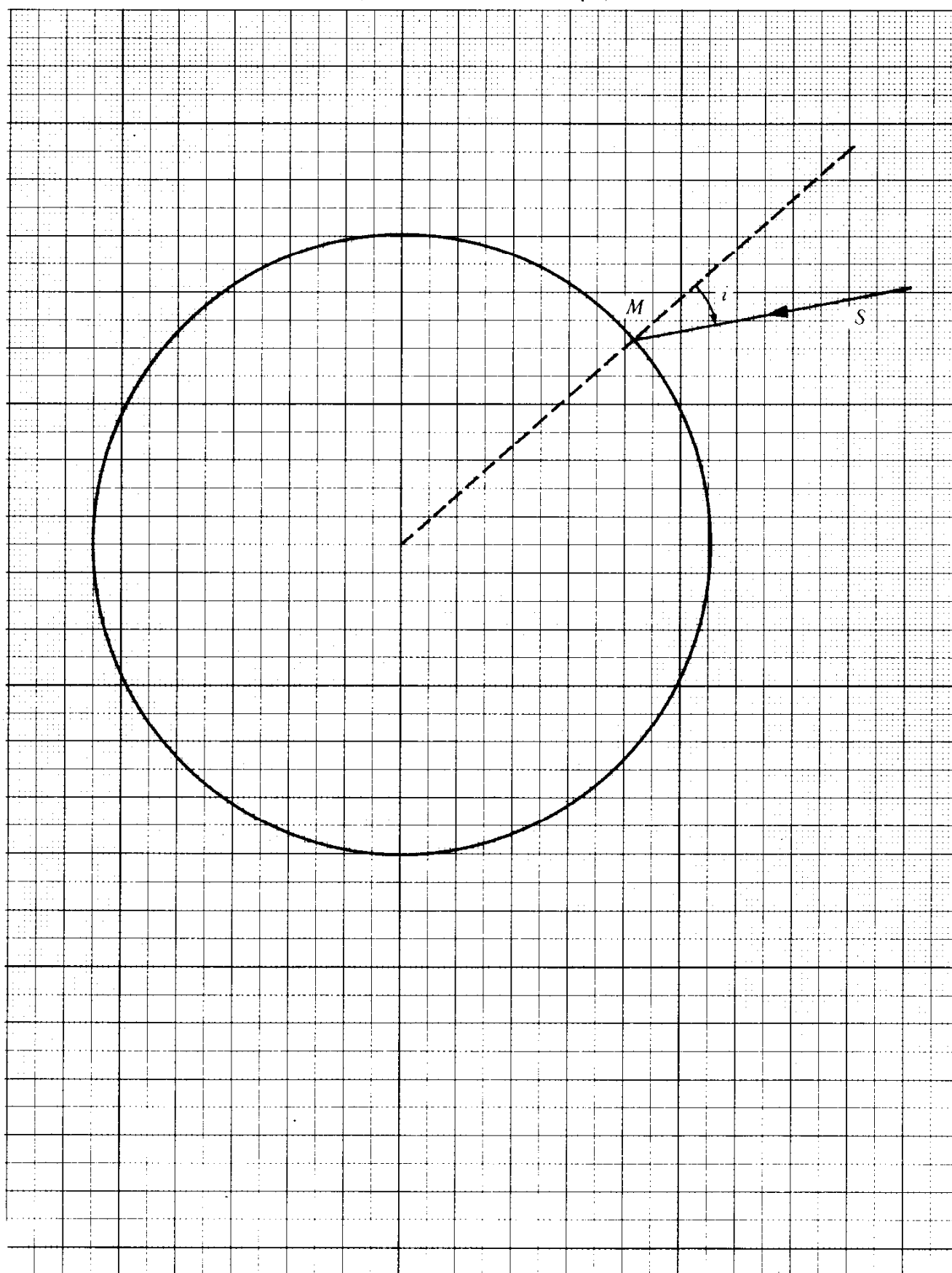
En supposant que l'énergie cinétique de Ar soit négligeable (devant celle de l'électron), calculer l'énergie cinétique  $T(e^-)$  de l'électron.

Dans le cas où l'électron est émis dans une direction opposée à celle du neutrino incident, déterminer la direction et la grandeur de l'impulsion de  $^{37}\text{Ar}$ .

**II.** Donner les ordres de grandeur de la distance Soleil-Terre, les températures à la surface et dans le noyau du Soleil.

Montrer que la période et le rayon de l'orbite terrestre, par l'intermédiaire de la troisième loi de Képler, permettent de trouver la masse du Soleil. Donnez-en un ordre de grandeur.

(Feuille à rendre avec la copie)





SESSION DE 1993

## **concours externe de recrutement de professeurs certifiés**

**section : physique et chimie**

composition de chimie avec applications

**Durée : 5 heures**

*Calculatrice électronique de poche – y compris calculatrice programmable et alpha-numérique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*

*Les candidats doivent reporter sur leur copie, devant leurs réponses, la numération complète (chiffres et lettres) des questions de l'énoncé.*

*Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant la raison des initiatives qu'il est amené à prendre de ce fait.*

Pour les calculs numériques demandés on se limitera aux trois premiers chiffres significatifs. L'indication de l'unité employée devra être précisée pour chacun des résultats numériques.

|               |
|---------------|
| AVERTISSEMENT |
|---------------|

*Ce problème est constitué par cinq parties totalement indépendantes (de I à V) rassemblées autour d'un thème : le calcium. Dans les programmes actuels cet élément n'est jamais étudié de façon systématique, aussi la plupart des questions peuvent être traitées sans connaissances spécifiques sur le calcium.*

*Dans une partie les paragraphes (A, B, C etc...) sont indépendants, de même -le plus souvent- que les questions (1, 2, 3 etc...) d'un même paragraphe ; il est cependant déconseillé de traiter une question sans avoir lu toutes les questions précédentes de la même partie.*

*Une certaine concision dans les réponses sera appréciée ; un **maximum** de 5 lignes pour chaque question élémentaire (a, b, c, etc...) semble raisonnable.*

*La plupart des données numériques sont rassemblées sur une feuille libre.*

|                    |
|--------------------|
| NOTATIONS DIVERSES |
|--------------------|

*La lettre L représente le litre. La fonction "logarithme de base 10" est désignée par lg.*

*Les indices (s) (liq) et (g) désignent respectivement un solide, un liquide et un gaz ; (aq) caractérise une espèce en solution aqueuse, mais est en général omis pour un ion.*

# À PROPOS DE L'ÉLÉMENT CALCIUM

## I. GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉLÉMENT

### A. L'atome et l'ion

#### 1. Configurations électroniques

Chaque configuration électronique demandée concerne l'état **fondamental** d'un ion ou d'un atome. Pour simplifier les écritures, il est suggéré de donner les configurations électroniques par référence aux gaz rares. Ainsi, par exemple, la configuration électronique de l'atome de carbone :  $1s^2 2s^2 2p^2$ , peut s'écrire :  $(\text{He}) 2s^2 2p^2$ .

Si de telles notations sont utilisées, il faudra -au préalable- donner les configurations électroniques des gaz rares.

- Donner les configurations électroniques de l'atome de calcium et de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ .
- Donner également les configurations électroniques de quelques atomes et ions présentant respectivement des similitudes avec l'atome de calcium, ou avec l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ .

On envisagera : soit un élément situé sur la même ligne de la classification périodique des éléments, soit un élément situé sur la même colonne, soit un élément situé dans la colonne du zinc.

#### 2. Analogies

Dans la colonne du calcium l'usage a consacré une distinction entre les alcalino-terreux (le calcium et les éléments situés au dessous) et les autres éléments : le béryllium et le magnésium.

Donner une justification de cette distinction.

### B. Les métaux : calcium, zinc et magnésium

#### 1. Propriétés physiques

- Un de ces trois métaux est de plus en plus utilisé par la construction aéronautique. Lequel ? Quelle est la principale propriété recherchée par cette industrie ?

Citer un autre métal très utilisé pour cette propriété.

- Un de ces trois métaux a été très utilisé (et l'est encore) dans l'industrie du bâtiment. Lequel ? Quelle est son utilisation principale ? Quelle propriété a guidé ce choix ?

#### 2. Propriétés chimiques

- Un de ces trois métaux a joué un rôle important aux débuts de la photographie. De quel métal s'agit-il ?

b) Le calcium est parfois utilisé au laboratoire pour enlever les **traces** d'eau présentes dans un alcool. Écrire l'équation-bilan de la réduction de l'eau par le sodium. Par analogie écrire l'équation relative à la réaction du calcium sur l'eau.

Pourquoi le sodium ne peut-il pas être utilisé pour rendre anhydre un alcool ?

- Le calcium est un réducteur très puissant ; il peut être utilisé comme tel pour la préparation de l'uranium (métal). Écrire le bilan de la réduction de l'oxyde  $\text{UO}_2$ .

## C. Abondance de l'élément

### 1. Minéraux

Le calcium est un des constituants principaux de l'écorce terrestre. Si l'on excepte les océans et l'atmosphère (c'est à dire en se limitant à la lithosphère) la proportion de l'élément calcium est d'environ 4,1 % en masse, et 2,1 % en quantité (de matière).

a) Déduire de ces deux pourcentages, après l'avoir définie, la masse atomique molaire moyenne des constituants de la lithosphère.

Comparer avec les masses molaires de quelques éléments particulièrement abondants.

b) L'abondance du calcium est due à la grande proportion de roches dites *calcaires*. Comment un géologue identifie-t-il la nature calcaire d'un échantillon ?

c) Identifier dans la liste ci-dessous les minéraux calcaires :  
marbre blanc, pyrite, blende, coquille d'un œuf, bauxite.

### 2. Êtres vivants

Le squelette d'un homme adulte a une masse moyenne d'environ 12 kg. Les os sont constitués par de l'eau (50 % **en masse**), des composés organiques (environ 25 %) et des composés minéraux. En première approximation (très grossière) on peut admettre que le phosphate de calcium  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  est l'unique composé minéral constituant des os.

a) En négligeant la présence de calcium hors des os, évaluer la masse totale du calcium présent chez l'adulte.

Bien que présentant un aspect fortement minéral, les os sont des tissus vivants, le calcium du squelette étant en constant renouvellement. Quel serait l'ordre de grandeur de la ration alimentaire quotidienne souhaitable en calcium, si l'on admettait que ce renouvellement affecte en une année environ 20 % de l'élément calcium ?

b) Dans l'alimentation humaine, citer des aliments riches en calcium.

## II. DU SULFATE DE CALCIUM À L'ACIDE SULFURIQUE

### A. Filières classiques de l'acide sulfurique

On se propose de rappeler brièvement et **sans les détailler**, les diverses étapes de la synthèse de l'acide sulfurique, en distinguant :

#### 1. Le grillage des sulfures

Dans de nombreux pays le point de départ de la synthèse est un sulfure métallique (par exemple la blende  $\text{ZnS}$ ). Donner dans le cas de la blende l'équation-bilan de l'opération appelée "grillage des sulfures".

#### 2. Du gaz de Lacq au dioxyde de soufre

En France, pendant plus d'une trentaine d'années, le sulfure d'hydrogène contenu dans le gaz naturel du gisement de Lacq a constitué la matière première de toute la filière. Donner les bilans des étapes permettant de produire du dioxyde de soufre à partir du sulfure d'hydrogène.

#### 3. Du dioxyde de soufre à l'acide sulfurique

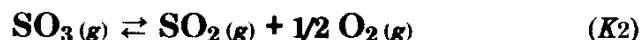
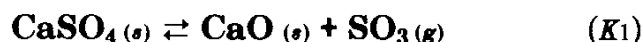
Comment produire l'acide sulfurique à partir du dioxyde de soufre ? On donnera simplement les bilans des étapes, en précisant cependant si un (des) catalyseur(s) est (sont) nécessaire(s), et si oui lequel (lesquels) ?

## B. Une autre voie synthétique

L'épuisement du gisement de Lacq rend nécessaire la mise en route de nouvelles filières. Une voie consiste à utiliser le gypse (sulfate de calcium  $\text{CaSO}_4$ ).

### 1. Décomposition thermique du sulfate de calcium.

La décomposition thermique du sulfate de calcium s'effectue suivant les équilibres :



On donne à  $T = 1400 \text{ K}$ , les valeurs numériques des constantes d'équilibre :  $K_1 \approx 7.10^{-6}$  ;  $K_2 \approx 20$ .

- Déterminer les pressions partielles des gaz à l'équilibre, l'état initial étant constitué par du sulfate de calcium placé en grande quantité dans un récipient vide.
- Peut-on ne considérer qu'une seule réaction (prépondérante) ?

### 2. Addition de sable

En pratique on ajoute du sable (c'est à dire approximativement de la silice  $\text{SiO}_2$ ) au sulfate de calcium ; il faut alors remplacer l'équilibre de dissociation (de constante  $K_1$ ) par :



avec  $K'_1 \approx 1$  à  $T = 1400 \text{ K}$ .

- Pourquoi n'y a-t-il plus d'oxyde de calcium à l'équilibre ?
- Calculer la pression partielle du dioxyde de soufre. Conclure.

(En fait on ajoute également du charbon, et de l'argile. Cela permet de se placer à une température plus basse, et d'obtenir comme sous-produit un ciment d'une excellente qualité (Portland) qui rentabilise la synthèse.)

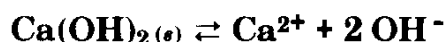
## III. MISE EN ÉVIDENCE DU DIOXYDE DE CARBONE

### A. Solubilité de l'hydroxyde de calcium

À  $25^\circ\text{C}$  la solubilité  $s$  (dans l'eau pure) de l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca(OH)}_2$  est :  $s = 1,8.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### 1. Évaluations approximatives

- À partir de  $s$  évaluer le pH de la solution saturée d'hydroxyde de calcium.
- Évaluer également le cologarithme  $pK_s = -\lg(K_s)$  du produit de solubilité  $K_s$  de l'hydroxyde de calcium. On rappelle que  $K_s$  est la constante de l'équilibre :



#### 2. Facteurs d'activité

- Comparer la valeur de  $pK_s$  obtenue avec la valeur donnée (5,30). Pourquoi il y a-t-il une différence sensible ?
- Déduire de cette différence le facteur d'activité moyen des ions (c'est à dire en attribuant le même facteur d'activité aux deux ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$ ).
- Donner une valeur plus précise (que celle calculée au § A - 1.a) du pH de la solution saturée.

**NB** : dans la suite du problème on se placera toujours dans le cadre de l'approximation des solutions diluées idéales, et donc, on supposera que les facteurs d'activité des ions sont tous égaux à 1.

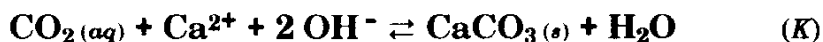
## B. Réaction avec le dioxyde de carbone

Dans un tube à essai on place 2 à 3 millilitres d'une solution de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

Pour mettre en évidence le dégagement de dioxyde de carbone (*gaz carbonique*), on utilise généralement, devant des élèves, une solution aqueuse d'hydroxyde de calcium (*eau de chaux*).

### 1. Conditions de précipitation

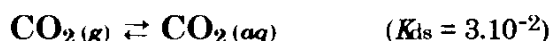
a) À partir des données fournies, calculer la constante  $K$  de l'équilibre :



b) Sachant que l'on utilise le plus souvent une solution saturée en hydroxyde de calcium, justifier le caractère total de la précipitation (au début de l'expérience).

c) Soit une personne qui souffle par la bouche. La concentration des ions calcium dans la salive est variable, la valeur moyenne étant  $[\text{Ca}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le pH salivaire est également variable (rythme circadien), autour d'une valeur moyenne de 6,75. La pression partielle du *gaz carbonique* dans l'air expiré est  $P_{\text{CO}_2} = 4 \text{ kPa} = 0,04 \text{ bar}$ .

On donne la constante  $K_{\text{ds}}$  de l'équilibre de dissolution :



Les conditions thermodynamiques d'un dépôt de carbonate de calcium sur les incisives du bas (tartre dentaire) sont-elles réalisées ? Commenter.

d) Les grecs anciens utilisèrent pour leurs constructions, un mortier rudimentaire constitué presque exclusivement de *chaux* ( $\text{CaO}$  : oxyde de calcium) obtenue par "cuisson" du *calcaire*.

La *chaux* broyée finement, délayée dans un peu d'eau, fournit une pâte qui durcit lorsqu'elle sèche à l'air. Expliquer.

### 2. Condition de redissolution

a) On considère à nouveau l'expérience, couramment réalisée en classe, de mise en évidence du dioxyde de carbone. La redissolution du carbonate de calcium est souvent observée. Proposer une équation-bilan rendant compte de cette redissolution.

b) Comment évolue le pH de la solution pendant l'expérience ?

c) Si la solution était initialement saturée en hydroxyde de calcium et filtrée, calculer la concentration des ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  lorsque les dernières traces de carbonate de calcium disparaissent.

d) Quelle est alors la concentration des ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  ? On pourra utiliser soit l'équation-bilan (demandée au § B - 2.a), soit l'équation d'électroneutralité de la solution (en faisant quelques hypothèses raisonnables sur le pH).

e) En déduire le pH de la solution lors de la fin de la redissolution. Pour provoquer cette redissolution, a-t-il fallu un large ou un léger excès de dioxyde de carbone ?

## IV. DURETÉ DE L'EAU, DOSAGE DES IONS CALCIUM

### A. Généralités

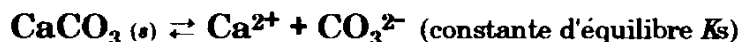
On appelle dureté d'une eau (degré hydrotimétrique français) la grandeur  $d$ , définie en fonction des concentrations molaires des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  par la formule ci-contre.

|                                                                                        |
|----------------------------------------------------------------------------------------|
| $d = \frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------|

On considère qu'une eau est dure si la dureté est supérieure à 30 voire 25.

## 1. Inconvénients des eaux dures

- Citer quelques-uns des inconvénients de l'usage domestique d'une eau dure.
- On donne l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ = -13 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (à 298 K) de la réaction de dissolution du carbonate de calcium :



En déduire le  $pK_s$  du carbonate de calcium à la température  $T = 358 \text{ K}$  ( $\theta = 85^\circ\text{C}$ ).  
On supposera que  $\Delta_r H^\circ$  est constant sur l'intervalle de température considéré.

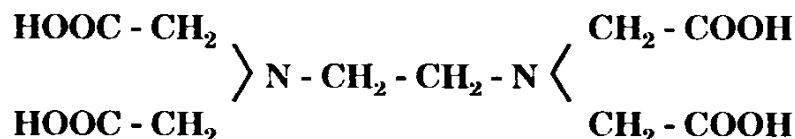
Peut-on affirmer que l'importance des dépôts calcaires dépend beaucoup de la température ?

## 2. Palliatif usuel

Pour enlever un dépôt calcaire on utilise couramment du vinaigre. On trouve dans le commerce des produits spéciaux à base d'acide méthanoïque (*formique*) ; justifier l'emploi de cet acide.

## B. Détermination par l'E.D.T.A

L'EDTA (éthylène diamine tétraacétate) symbolisé par  $\text{Y}^{4-}$  est la base conjuguée de l'acide  $\text{H}_4\text{Y}$  dont la formule semi-développée est :



L'EDTA est un excellent complexant de la plupart des ions métalliques. Les constantes de stabilité des complexes formés avec  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sont données. On donne également les enthalpies standard à 298 K ( $\Delta_r H^\circ$ ) de la réaction de formation du complexe :



soit pour  $\text{Ca}^{2+}$  :  $\Delta_r H^\circ = -24 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et pour  $\text{Mg}^{2+}$  :  $\Delta_r H^\circ = +23 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

## 1. Complexes de l'EDTA

- Représenter l'ion  $\text{Y}^{4-}$  en mettant en évidence les doublets électroniques libres qui sont éventuellement responsables des liaisons de coordination dans les complexes. On rappelle que  $\text{Y}^{4-}$  est un ligand hexadentate.
- Déterminer pour  $\text{Ca}^{2+}$  l'entropie standard  $\Delta_r S^\circ$  (à 298 K) de la réaction de formation du complexe.

Comment interpréter son signe ? Qu'en déduire au sujet de la solvation (ici l'hydratation) de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  ?

## 2. Exemple de détermination

La détermination de la dureté de l'eau s'effectue usuellement à partir d'une grande quantité d'eau ( $100 \text{ mL} = 1.10^{-4} \text{ m}^3$ ) dans laquelle on ajoute un tampon  $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$  ( $\text{pH} = 9$  environ), et un indicateur coloré le *Noir Ériochrome T* (NET).

Le NET donne en présence d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  une coloration rouge due à un complexe. En l'absence d'ions  $\text{Mg}^{2+}$ , et dans le domaine considéré de pH, la couleur du NET est bleue.

On verse une solution titrée ( $1.0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) d'un sel de l'EDTA (que, pour simplifier, on assimilera à :  $\text{Y}^{4-}$ ,  $4 \text{ Na}^+$ ). On observe un changement de couleur (rouge  $\rightarrow$  bleu) pour un volume versé  $V_e = 22 \text{ mL}$ .

- Quelle est la dureté de l'eau étudiée ?

- b) Préciser la verrerie (pipette, bécher, fiole etc...) à utiliser pour chacune des solutions (tampon, NET, EDTA et l'eau à doser) afin d'obtenir la meilleure précision possible, sans perte inutile de temps.
- c) Comment pourrait-on opérer si une eau, relativement dure, ne contenait presque pas d'ions  $Mg^{2+}$  ?

### 3. Dosages sélectifs des ions $Ca^{2+}$

Dans de nombreux cas particuliers, il n'est pas suffisant de connaître la dureté de l'eau. Dans le cas d'un dosage sanguin -par exemple- la concentration (en quantité de matière) des ions  $Ca^{2+}$  est très souvent recherchée.

- a) Une voie possible consiste à effectuer le dosage (par l'EDTA) en milieu très nettement plus basique (vers  $pH = 12$ ), en présence d'un indicateur coloré adapté.

Expliquer pourquoi, grâce au  $pH$  imposé, les ions  $Mg^{2+}$  ne gêneront pas le dosage.

- b) On peut aussi réaliser un dosage thermométrique. Il faut pour cela effectuer le dosage classique dans un calorimètre et suivre, avec précision, l'évolution de la température  $\theta$  en fonction du volume  $V$  de solution d'EDTA versé.

Justifier la méthode et donner l'allure (faire un schéma très grossier) du thermogramme  $\theta = f(V)$  obtenu pour une solution contenant environ deux fois plus d'ions  $Ca^{2+}$  que d'ions  $Mg^{2+}$ .

## C. Électrodes indicatrices

Pour faciliter le dosage des ions  $Ca^{2+}$ , ainsi que les déterminations de constantes d'équilibre, il est souhaitable de disposer d'électrodes indicatrices.

### 1. Généralités

- a) Pour les ions  $Zn^{2+}$  on prend souvent une simple lame de zinc trempant dans la solution. Quels matériels faut-il également utiliser pour réaliser un dispositif permettant l'évaluation de la concentration des ions  $Zn^{2+}$  d'une solution ? Il est conseillé de faire un schéma.
- b) Donner, par référence à l'électrode normale à hydrogène, le potentiel de la lame de zinc (demi-pile) en fonction de la concentration  $[Zn^{2+}]$ .
- c) Pourquoi un dispositif analogue n'est-il pas envisageable pour les ions  $Ca^{2+}$  ?

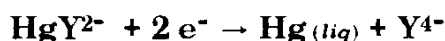
### 2. Électrode de mercure indicatrice d'EDTA

Cette électrode n'est pas spécifique aux ions  $Ca^{2+}$  ; elle peut donner d'excellents résultats avec presque tous les ions qui sont complexés par l'EDTA.

Il s'agit d'une électrode à mercure qui "normalement" indique la concentration des ions mercuriques ( $Hg^{2+}$ ). Les ions mercuriques sont ici complexés par l'EDTA ( $Y^{4-}$ ) :



- a) On peut donc considérer que l'électrode fonctionne suivant la demi-équation rédox :



et qu'en conséquence le potentiel de l'électrode est :

$$E = E_1^\circ + 1/2 \cdot 0,059 \cdot \lg \frac{[HgY^{2-}]}{[Y^{4-}]}$$

(le potentiel étant exprimé en volts.)

Déterminer numériquement le potentiel normal  $E_1^\circ$  (à 298 K).

- b) On envisage la détermination de la dureté de l'eau par dosage par l'EDTA, avec suivi potentiométrique grâce à une électrode de mercure.

On ajoute au préalable, à l'eau dont on veut déterminer la dureté, une solution aqueuse du complexe  $HgY^{2-}$ . Si au cours du dosage la dilution reste négligeable, pourra-t-on considérer la concentration de ce complexe invariante ?

L'électrode de mercure permettra-t-elle de mettre en évidence l'équivalence ? Expliquer.



## D. Adoucisseur d'eau

### 1. La molécule de styrène

On considère la molécule de styrène (phényléthylène ou phényléthène).

- Représenter schématiquement la molécule. Dénombrer les électrons  $\pi$ .
- La double liaison est dite *conjuguée* avec le noyau aromatique, expliquer. Les atomes sont-ils tous dans le même plan ?

### 2. Réaction de polymérisation du styrène

L'application la plus importante du styrène est sa transformation en polymère.

- Citer une utilisation courante du polystyrène.
- La macromolécule formée est linéaire. Écrire le bilan global de la réaction. Préciser sur cet exemple ce que l'on appelle : **polymère**, **motif** et **monomère**.
- Comment peut-on amorcer la polymérisation **radicalaire** du styrène ?
- Décrire sommairement le mécanisme de la réaction.  
(On justifiera en particulier l'enchaînement des motifs en discutant de la stabilité des intermédiaires ; utiliser la méthode de la mésomérie).

### 3. Préparation d'un détergent

- Écrire le bilan de la réaction de l'acide sulfurique pur ou du trioxyde de soufre sur le 1-phényloctane. Sachant que l'on n'obtient qu'un seul isomère (**A**), justifier **brèvement** la régiosélectivité de la réaction.
- Le produit (**A**) est un acide faible. Par action de la soude on obtient un alkylsulfonate de sodium (**B**). Justifier l'action détergente de (**B**).

### 4. Préparation d'une résine échangeuse d'ions

- Le polystyrène est traité par l'acide sulfurique (ou par  $\text{ClSO}_3\text{H}$ , le produit final étant le même). Décrire schématiquement la structure de la résine obtenue.
- Quels groupements ioniques apparaissent sur la résine lorsqu'elle est gorgée d'eau ?

### 5. Action de la résine

- Si la résine gorgée d'eau est plongée dans une solution de chlorure de sodium, il y a fixation sur les sites ioniques de la résine de certains ions, inversement certains ions de la résine sont libérés. Écrire l'équilibre d'échange.
- Une telle résine préalablement saturée en chlorure de sodium peut être utilisée pour le traitement des eaux dures. Par quel(s) ion(s) sont remplacés les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  ? Comment régénère-t-on la résine ?

## V. LE CALCIUM (ET AUTRES MÉTAUX) EN CHIMIE ORGANIQUE

### A. Quelques utilisations de métaux

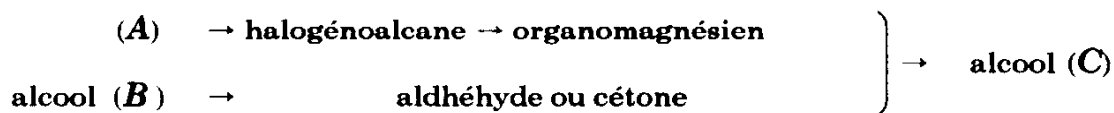
#### 1. La synthèse d'un organomagnésien mixte

Pour réaliser la synthèse d'un organomagnésien mixte (de formule type  $\text{RMgX}$  où X est un halogène et R un groupement alkyle), à partir de l'halogénure  $\text{RX}$  il faut éviter impérativement la présence d'humidité.

- Quel est le solvant obligatoire de ces synthèses ? Quel est son rôle ? Comment le rendre parfaitement anhydre ?
- Pour éliminer l'humidité atmosphérique, on utilise généralement un sel de calcium. Lequel ? Quel qualificatif donne-t-on aux sels qui possèdent cette propriété ? Citer un exemple.
- Faire un schéma sommaire du montage expérimental permettant la synthèse.
- Il est usuel d'assurer une circulation d'argon à travers le dispositif. Pourquoi ?

## 2. Exemple de synthèse utilisant un organomagnésien

L'intérêt majeur des organomagnésiens est la possibilité de réaliser des structures complexes par addition de petites molécules. L'exemple le plus classique est l'enchaînement :



Les alcools (A) et (B) pouvant être différents ou identiques.

a) Détailler cet enchaînement à partir de l'éthanol. Préciser les formules semi-développées des composés organiques, la nature des réactifs minéraux, les conditions expérimentales si elles sont très particulières, et enfin les noms des mécanismes réactionnels (**ne pas les décrire**) ou des types de réaction.

En utilisant cet enchaînement proposer, à partir des alcools à trois atomes de carbone (et de tous les produits minéraux) les synthèses :

- b) du 2,3-diméthylbut-2-ène,
- c) du 4-éthylheptan-4-ol,

## 3. Création d'une double liaison carbone-carbone

- a) On désire transformer un dérivé vic-dihalogéné (par exemple le 3,4-dibromohexane) en alcène. Quels métaux peut-on utiliser ?
- b) En supposant qu'il se forme un intermédiaire analogue à un organomagnésien, proposer un mécanisme pour cette réaction.

## B. Synthèses de cétones

### 1. L'acétone (propanone)

- a) L'acétone fut découverte par pyrolyse de l'éthanoate (acétate) de calcium. Écrire le bilan.
- b) Aujourd'hui l'acétone est un sous-produit de la synthèse du phénol. Les matières premières issues du pétrole sont le benzène et le propène. Quels sont les intermédiaires ?

### 2. De la cyclohexanone à la cyclopentanone

On envisage une synthèse de la cyclopentanone ( $C_5H_8O$ ) que l'on notera (C), à partir de la cyclohexanone ( $C_6H_{10}O$ ), désignée ci-dessous par (A), et de produits minéraux.

- a) Quelle est la différence fondamentale entre les cétones et les aldéhydes vis à vis de l'oxydation ?
- b) Une cétone qui, comme (A), possède au moins un atome d'hydrogène en  $\alpha$ , existe sous deux formes isomères en équilibre. L'une est la forme cétonique le plus souvent très largement majoritaire, l'autre est la forme énolique. Quel nom donne-t-on à un **équilibre** entre deux isomères ? Donner la formule développée de l'énol (A') de la cyclohexanone.
- c) Quel est le site privilégié d'attaque de (A') par un oxydant ? Si on oxyde (A) dans des conditions très énergiques, on obtient quantitativement le produit d'oxydation de l'énol (A') qui est un diacide (B). Donner la formule développée de (B).
- d) Proposer un oxydant pour effectuer la réaction : (A)  $\rightarrow$  (B).
- e) Expliquer comment synthétiser (C) à partir de (B) grâce à la réaction vue au § B - 1.a.

## DONNÉES NUMÉRIQUES

*La plupart de ces données sont indispensables pour certaines applications numériques, d'autres sont simplement utiles à titre de comparaison.*

### CONSTANTES ET GRANDEURS DE RÉFÉRENCE

#### Constantes fondamentales :

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  (constante molaire des gaz parfaits)

$N_A = 6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$  (constante d'Avogadro)

$\mathcal{F} = e N_A = 96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$  (constante de Faraday) ( $e$  étant la charge élémentaire)

On rappelle qu'à  $T = 298 \text{ K}$  :  $(1/\mathcal{F}) R T \ln(10) \approx 59 \text{ mV}$

#### Grandeurs de référence :

pression standard :  $P^\circ = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa} = 1,0.10^5 \text{ Pa}$

concentration standard :  $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1} = 1,0.10^3 \text{ mol.m}^{-3}$

### DONNÉES RELATIVES À QUELQUES ÉLÉMENTS

#### Numéros atomiques (Z) :

Colonne du calcium : Be (4) ; Mg (12) ; Ca (20) ; Sr (38) ; Ba (56) ; Ra (88)

Colonne des gaz rares : He (2) ; Ne (10) ; Ar (18) ; Kr (36) ; Xe (54) ; Rn (86)

Colonne du zinc : Zn (30) ; Cd (48) ; Hg (80)

Quelques éléments : Na (11) ; Al (13) ; K (19) ; Sc (21) ; Ti (22) ; Cr (24) ; Fe (26) ; Cu (29)

#### Masses molaires atomiques ( $M$ en $\text{g.mol}^{-1}$ ) :

O (16,0) ; Mg (24,3) ; Al (27,0) ; Si (28,1) ; P (31,0) ; S (32,1) ;

Ca (40,1) ; Fe (55,8) ;

#### Électronégativités (d'après Allred et Rochow) :

Be (1,47) ; Mg (1,23) ; Ca (1,04) ; Sr (0,99) ; Ba (0,97) ; Zn (1,66) ;

Cd (1,46) ; Hg (1,44) ; Na (1,01) ; Al (1,47) ; K (0,91) ; Sc (1,20) ;

Fe (1,64) ; Cu (1,75) ;

### CONSTANTES THERMODYNAMIQUES

Toutes les valeurs ci-dessous sont relatives :

à la température de  $25^\circ\text{C}$  (298 K) et à la pression de 1 bar.

Tous les ions ci-dessous sont en solution aqueuse ;

si pour une entité neutre l'état n'est pas précisé, il s'agit d'un solide pur.

#### Potentieux d'électrode, normaux, $E^\circ$ en volts :

$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  : - 2,37 ;  $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$  : - 2,87 ;  $\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}$  : - 2,89 ;  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  : - 0,763 ;

$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}(\text{liq})$  : + 0,850 ;

Constantes de formation  $\beta$  des complexes (on donne le logarithme décimal  $\lg\beta$  de la constante d'équilibre relative à la réaction générale :  $\text{M}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{MY}^{2-}$ ) :

$\text{MgY}^{2-}$  (8,7) ;  $\text{CaY}^{2-}$  (10,7) ;  $\text{ZnY}^{2-}$  (16,7) ;  $\text{HgY}^{2-}$  (21,9) ;

Produits de solubilité (on donne le cologarithme décimal  $\text{p}K_s = -\lg(K_s)$  de la constante  $K_s$ ) :

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  (5,3) ;  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (10,7) ;  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (16) ;

$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$  (8,4) ;  $\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$  (5) ;

Constantes d'acidité (on donne le cologarithme décimal  $\text{p}K_a = -\lg(K_a)$  de la constante  $K_a$ ) :

$\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-$  (6,4) ;  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  (10,3) ;

acide méthanoïque (aq) (3,8) ; acide éthanoïque (aq) (4,8) ;

Autoprotolyse de l'eau :  $\text{p}K_e = 14$

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

#### Masses volumiques des métaux ( $\rho$ en $\text{g.cm}^{-3}$ ) :

Mg (1,7) ; Ca (1,5) ; Zn (7,1) ; Na (0,97) ; Al (2,7) ; K (0,86) ;

Fe (7,9) ; Cu (8,9) ; Hg(liq) (13,6)

SESSION DE 1993

**concours externe  
de recrutement de professeurs certifiés****section : physique  
et électricité appliquée**

composition de physique avec applications

**Durée : 5 heures**

*Calculatrice de poche – y compris calculatrice programmable et alphanumérique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*

**Avertissement aux candidats :**

- Les trois parties sont indépendantes. Il n'est pas nécessaire de traiter l'ensemble des parties pour obtenir la note maximale. Dans une même partie les questions indépendantes des précédentes sont notées (\*). Les relations données que l'on demande d'établir pourront être admises pour poursuivre le problème.
- Pour les calculs numériques demandés on se limitera à la précision correspondant à celle donnée par les deux ou trois premiers chiffres significatifs. Les unités employées seront impérativement celles du système international, ou leurs multiples ou sous multiples ; l'unité utilisée devra être précisée pour chacun des résultats numériques.
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant la raison des initiatives qu'il est amené à prendre de ce fait.

**Valeurs numériques utiles :**

- perméabilité du vide :  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$
- constante de gravitation :  $G = 6,672 \times 10^{-11} \text{ N.m}^2/\text{kg}^2$
- masse de la Terre :  $M_T = 5,98 \times 10^{24} \text{ kg}$
- masse de la Lune :  $M_L = 7,35 \times 10^{22} \text{ kg}$
- rayon de la Terre :  $R_T = 6370 \text{ km}$
- rayon de la Lune :  $R_L = 1740 \text{ km}$

# 1. Exercice d'électricité

## 1.1. Étude d'une bobine

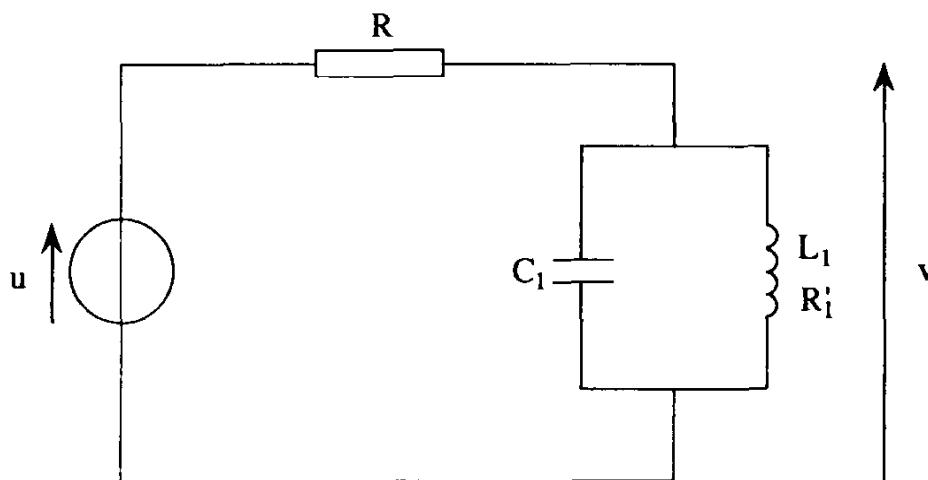
On dispose d'une bobine longue, ( $B_1$ ), sans noyau de fer, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Nombre de spires :  $N_1 = 2000$  ; rayon moyen des spires :  $r_1 = 2,15$  cm ; longueur :  $\ell_1 = 36,0$  cm ;

1.1.1. En assimilant ( $B_1$ ) à un solénoïde très allongé, calculer le champ magnétique qui règne au centre de la bobine lorsqu'elle est parcourue par un courant continu d'intensité  $I_1 = 1,0$  A.

1.1.2. Établir, avec la même approximation, l'expression théorique  $L_{t1}$  de l'inductance propre  $L_1$  de ( $B_1$ ) et calculer  $L_{t1}$ .

1.1.3.(\*) On réalise l'expérience décrite sur la figure 1 où  $C_1 = 0,105$   $\mu$ F et  $R = 100$  k $\Omega$ .



- Figure 1 -

La tension sinusoïdale  $u(t)$  est fournie par un générateur de signaux. Son amplitude  $U_m$  est constante et sa fréquence  $f$  est réglable. On observe la tension  $v(t)$  à l'oscilloscope. L'amplitude  $V_m$  de  $v(t)$  passe par un maximum pour la fréquence  $f_0 = 3,51$  kHz.

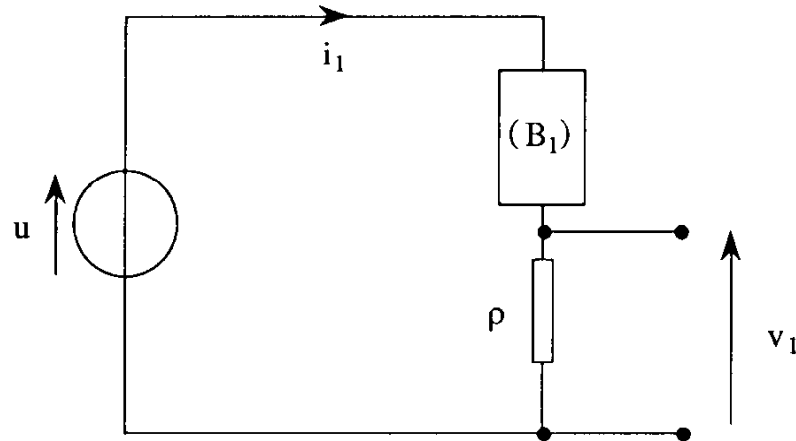
En supposant, dans un premier temps, qu'à la fréquence  $f_0$ , la résistance  $R'_1$  de ( $B_1$ ) est petite devant sa réactance  $L_1\omega_0$ , déduire la valeur expérimentale  $L_{e1}$  de  $L_1$ . Comparer à  $L_{t1}$  et conclure.

Dans la suite de l'exercice on prendra :  $L_1 = 20$  mH.

1.1.4.(\*) Définir, sans calculs, le facteur de qualité  $Q$  à la fréquence  $f_0$  du dipôle dont on observe la tension  $v(t)$ . En poursuivant l'expérience précédente, il est possible de déterminer la résistance  $R'_1$  de ( $B_1$ ) à la fréquence  $f_0$ , à partir de sa réactance  $L_1\omega_0$ .

Décrire succinctement le mode opératoire correspondant et préciser comment on détermine  $R_1$ . On prend :  $R_1 = 21 \, \Omega$ .

1.1.5.(\*). On applique à  $(B_1)$ , montée en série avec une résistance  $\rho$  de  $1,0 \, \Omega$ , une tension sinusoïdale  $u(t)$  d'amplitude  $U_m = 10 \, \text{V}$  et de fréquence  $f_0$  (figure 2). On pose :  $R_1 = R_1 + \rho$ .



- Figure 2 -

Calculer littéralement et numériquement l'amplitude  $I_{1m}$  de l'intensité  $i_1(t)$  et l'amplitude  $B_m$  du champ magnétique  $B(t)$  qui règne dans la région centrale de  $(B_1)$ .

## 1.2. Étude d'un système de deux bobines

1.2.1.(\*). A l'intérieur de la bobine  $(B_1)$ , dans sa région centrale, on dispose une deuxième bobine,  $(B_2)$ , dépourvue elle aussi de noyau.  $(B_2)$  est constituée de  $N_2 = 400$  spires uniformément réparties sur une longueur  $\ell_2 = 8,0 \, \text{cm}$  ; la surface moyenne d'une spire est  $S_2 = 2,0 \, \text{cm}^2$ . Les sens des enroulements des deux bobines sont identiques.

On assimile  $(B_2)$  à un solénoïde très allongé. Calculer l'inductance propre  $L_2$  de la bobine  $(B_2)$ .

La résistance  $R_2$  de  $(B_2)$  à la fréquence  $f_0 = 3,51 \, \text{kHz}$  est égale à  $3,2 \, \Omega$ .

1.2.2. Quel est le flux magnétique à travers la bobine  $(B_2)$ , maintenue en circuit ouvert, lorsque  $(B_1)$  est parcourue par un courant continu d'intensité  $I_1 = 1,0 \, \text{A}$  ? En déduire la valeur du coefficient d'induction mutuelle  $M_{12}$  entre  $(B_1)$  et  $(B_2)$ .

1.2.3. Déterminer l'amplitude  $E_{2m}$  de la f.e.m.  $e_2(t)$  induite dans  $(B_2)$  quand on alimente le dipôle  $[(B_1), \rho]$  par la tension  $u(t)$  d'amplitude  $10 \, \text{V}$  et de fréquence  $f_0 = 3,51 \, \text{kHz}$  (figure 2), la bobine  $(B_2)$  étant située à l'intérieur de  $(B_1)$  et en circuit ouvert.

1.2.4. Les autres conditions expérimentales restant les mêmes,  $(B_2)$  est mise en court-circuit. Ecrire le système des deux équations qui permettent de déterminer les intensités complexes  $\underline{I}_1$  et  $\underline{I}_2$  des courants parcourant  $(B_1)$  et  $(B_2)$ .

Montrer que l'on peut négliger le terme provenant du couplage magnétique des deux bobines dans l'expression de  $I_1$ .

1.2.5. Dans le cadre de l'approximation précédente, et pour la même situation, calculer l'amplitude  $I_{2m}$  de l'intensité du courant sinusoïdal induit dans ( $B_2$ ).

### 1.3. Étude d'une expérience de cours

1.3.1. Une troisième bobine, ( $B_3$ ), de dimensions encore plus faibles que celles de ( $B_2$ ), est disposée au centre de ( $B_2$ ), elle-même étant, comme précédemment, disposée au centre de ( $B_1$ ). Les sens des enroulements des trois bobines sont identiques.

On réalise le montage précédent et on applique sur la voie (1) d'un oscilloscope bicourbe la tension  $v_1(t)$  aux bornes de la résistance  $\rho$  ;  $v_1(t)$  est image de l'intensité  $i_1(t)$  parcourant ( $B_1$ ) (figure 2).

On recueille par ailleurs la tension  $v_3(t)$  aux bornes de la bobine ( $B_3$ ), maintenue en circuit ouvert, et on l'applique sur la voie (2) de l'oscilloscope.

Lorsque la bobine ( $B_2$ ) est en circuit ouvert, on constate que la tension  $v_3(t)$  a pour amplitude  $V_{3m} = 50$  mV et qu'elle est en quadrature retard par rapport à  $v_1(t)$ .

Peut-on expliquer ce résultat ?

1.3.2. Si l'on réunit les deux bornes de ( $B_2$ ) par un court-circuit, l'amplitude  $V_{3m}$  de  $v_3(t)$  diminue fortement et sa phase est modifiée. Quelle est la nature de  $v_3(t)$  ? Expliquer pourquoi l'amplitude et la phase de cette tension varient lorsque l'on met ( $B_2$ ) en court-circuit.

En se plaçant dans le cadre de l'approximation de la question 1.2.5., calculer la nouvelle valeur de l'amplitude  $V_{3m}$  et le nouveau retard de  $v_3(t)$  par rapport à  $i_1(t)$ .

1.3.3. Comment faudrait-il choisir la résistance  $R_2$  de la bobine ( $B_2$ ) pour que l'expérience soit encore plus spectaculaire, c'est-à-dire que la diminution de  $V_{3m}$  soit encore plus importante quand on met ( $B_2$ ) en court-circuit ?

1.3.4. Quelle(s) partie(s) du cours d'électricité générale peut-on illustrer par cette expérience ?

## 2. Étude de satellites en orbite circulaire

### 2.1. Préliminaire : questions de cours

2.1.1. Énoncer la loi d'interaction universelle de gravitation, proposée par Newton, entre deux points matériels. Faire un schéma.

Comparer cette loi à celle d'interaction électrostatique, proposée par Coulomb, entre deux particules chargées.

2.1.2. Définir le champ de gravitation  $\vec{G}$  en un point P. Comparer cette définition à celle du champ électrostatique. De cette comparaison il résulte que les principaux résultats de l'électrostatique peuvent se transposer au champ gravitationnel en substituant les masses m aux charges q, le champ de gravitation  $\vec{G}$  au champ électrostatique  $\vec{E}$ , et  $-G$  à  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  (où  $\epsilon_0$  représente la constante électrique ou permittivité du vide).

À partir de l'expression du théorème de Gauss pour le champ électrique en déduire l'expression analogue pour le champ de gravitation.

2.1.3.(\*) Établir — ou donner — l'expression du champ de gravitation créé par un astre de masse totale M, de centre O, de rayon R, constitué de couches sphériques homogènes (astre à symétrie sphérique), en un point P situé à l'extérieur, donc tel que :

$$\overrightarrow{OP} = r \vec{u} \quad \vec{u} = \frac{\overrightarrow{OP}}{\|\overrightarrow{OP}\|} \quad r = \|\overrightarrow{OP}\| \geq R$$

2.1.4. Application numérique : La Terre étant assimilée à un astre à symétrie sphérique, de rayon  $R_T$ , de masse  $M_T$ , en déduire la valeur de la norme du champ de gravitation créé par la Terre en un point de sa surface. Même question dans le cas de la Lune assimilée à une sphère, de rayon  $R_L$  et de masse  $M_L$ . En confondant le champ de pesanteur d'un astre en un point de sa surface et le champ de gravitation créé par lui-même en ce point, en déduire l'ordre de grandeur du rapport du champ de pesanteur à la surface de la Terre  $g_0$  et à la surface de la Lune  $g_0$ .

On considère une petite bille de masse m.

— On l'accroche à un fil de longueur  $\ell$  et on réalise une expérience de pendule simple. Soit  $T_1$  la période des petites oscillations mesurée à la surface de la Terre. On réalise une expérience identique sur la Lune avec une bille identique et un fil de même longueur. Soit  $T_1'$  la période des petites oscillations mesurée à la surface de la Lune. Donner la valeur numérique du rapport de ces deux périodes, soit  $T_1'/T_1$ .

— On l'accroche à un ressort de raideur k. Soit  $T_2$  la période des oscillations de translation de faible amplitude mesurée à la surface de la Terre. On réalise une expérience identique sur la Lune avec une bille identique, de même masse, et un ressort de même raideur. Soit  $T_2'$  la période des oscillations de translation de faible amplitude mesurée à la surface de la Lune. Donner la valeur numérique du rapport de ces deux périodes, soit  $T_2'/T_2$ .

Conclure.

## 2.2.(\*) Satellite en orbite circulaire

2.2.1.(\*) On suppose que la Terre est un astre sphérique de centre O, de rayon  $R_T$ , de masse  $M_T$ , et à symétrie sphérique. On considère un satellite en orbite circulaire de rayon r autour de la Terre. Justifier le fait que le centre de l'orbite circulaire est nécessairement le centre de la Terre, et que si le mouvement du satellite est circulaire, il est alors circulaire uniforme.



2.2.2.(\*) Donner, en fonction de  $r$ ,  $G$  et  $M_T$ , la vitesse angulaire  $\omega$  et la période  $T$  de révolution de ce satellite. Qu'appelle-t-on satellite géostationnaire ?

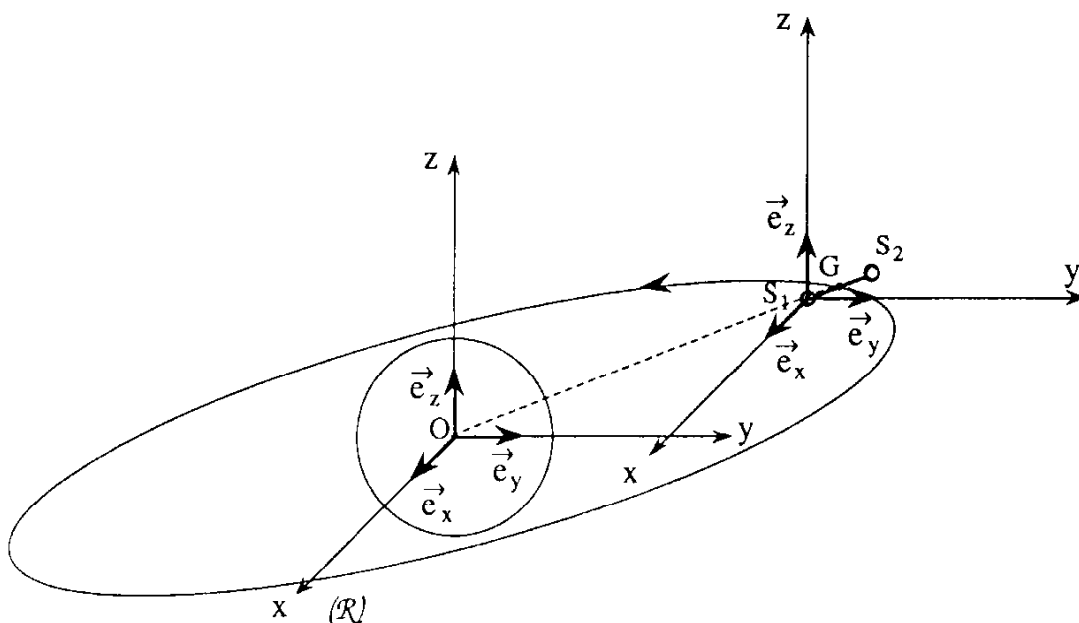
Application numérique : La période de rotation de la Terre sur elle-même (ou jour sidéral) a pour valeur  $T_s = 86\,164$  s. En déduire la valeur du rayon de l'orbite d'un satellite géostationnaire.

2.2.3. Montrer qu'il existe à l'intérieur d'un satellite de dimensions réduites, en orbite circulaire, un état d'impesanteur.

### 2.3.(\*) Satellites en orbite circulaire reliés par un câble

La Terre est toujours considérée comme un astre sphérique de centre  $O$ , de rayon  $R_T$ , de masse  $M_T$ . On considère deux satellites identiques,  $(S_1)$  et  $(S_2)$ , de même masse  $m$ , en orbite circulaire autour de la Terre. Ces deux satellites sont reliés par un câble, de longueur  $2\ell$ , que l'on supposera tendu et toujours dirigé vers le centre de la Terre.  $(S_1)$  est le satellite le plus près de la Terre,  $(S_2)$  le plus éloigné (figure 3).

Soit  $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$  un repère cartésien orthonormé géocentrique,  $(S_1, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$  un repère centré en  $S_1$ , en mouvement de translation par rapport au repère précédent (figure 3). On appelle  $r$  le rayon de l'orbite circulaire autour de la Terre du centre d'inertie  $G$  des deux satellites et  $\omega$  la vitesse angulaire de rotation du système des deux satellites par rapport au référentiel géocentrique  $(\mathcal{R})$ .



- Figure 3 -

2.3.1. En supposant le référentiel géocentrique  $(\mathcal{R})$  galiléen, appliquer la relation fondamentale de la dynamique au satellite  $(S_1)$  dans le référentiel constitué du repère d'espace  $(S_1, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$  et d'un repère de temps. En déduire la valeur  $F$  de la tension qu'exerce le câble sur le satellite  $(S_1)$ , en fonction de  $m$ ,  $\omega$  et  $\ell$ , dans le cas où  $\ell$  est très petit devant  $r$ .

2.3.2. On considère un point matériel libre de masse  $m'$  présent dans le satellite ( $S_1$ ). En appliquant la relation fondamentale dans le référentiel ( $S_1, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ ) à ce point matériel, exprimer, en fonction de  $\omega$  et  $\ell$ , l'accélération relative de ce point par rapport à ce référentiel. Peut-on dire que l'on est encore en état d'impesanteur dans ce satellite ? Que donnerait un calcul similaire pour un point matériel libre dans l'autre satellite ?

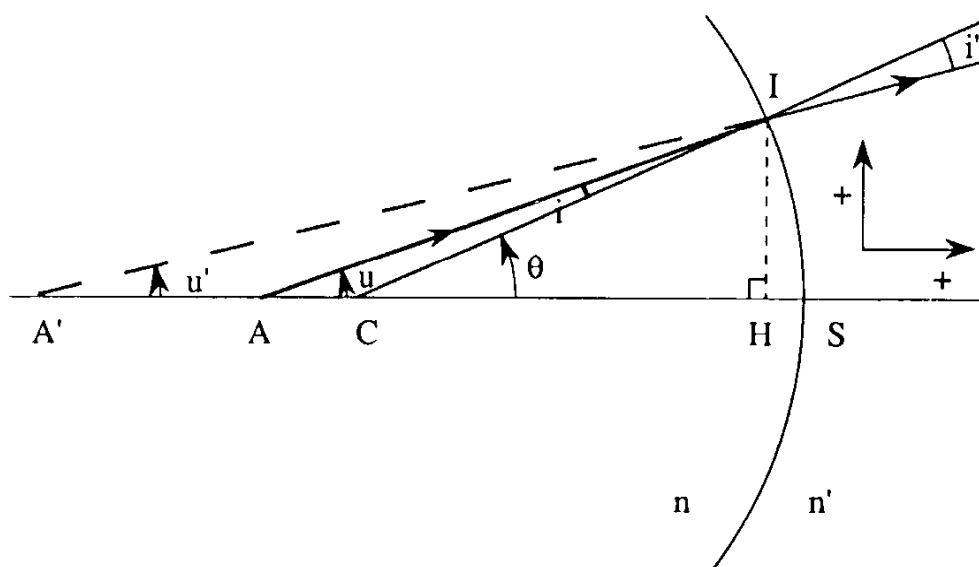
### 3. Optoélectronique

#### 3.1. Préliminaire : questions de cours

3.1.1. On considère un dioptré séparant deux milieux linéaires, homogènes, isotropes et non absorbants, caractérisés respectivement par les indices  $n_1$  et  $n_2$ . Un rayon lumineux qui se propage dans le milieu d'indice  $n_1$  arrive sur le dioptré. Définir le plan d'incidence et l'angle d'incidence. Énoncer clairement les lois de Descartes (ou de Snell) pour la réfraction.

3.1.2.(\*) Qu'appelle-t-on stigmatisme rigoureux et stigmatisme approché ? Rappeler les conditions de Gauss de l'approximation de l'optique géométrique pour des systèmes centrés. Définir et préciser à l'aide de schémas ce que l'on appelle objet réel, objet virtuel, image réelle et image virtuelle.

3.1.3.(\*) On considère un dioptré sphérique de centre  $C$ , de sommet  $S$ , de révolution autour de l'axe optique  $CS$ , séparant deux milieux linéaires, homogènes, isotropes et non absorbants, caractérisés respectivement par les indices  $n$  et  $n'$  ( $n > n'$ ). Un petit objet lumineux réel est placé au point  $A$ , appartenant à l'axe optique, dans le milieu d'indice  $n$ . On considère un rayon lumineux issu du point objet  $A$ , peu incliné sur l'axe, arrivant sur le dioptré au point  $I$  avec l'angle d'incidence  $i$ . Ce rayon émergent est réfracté avec l'angle de réfraction  $i'$ . Cet émergent coupe l'axe optique au point  $A'$ , image approximativement stigmatique du point objet  $A$  par rapport au dioptré (figure 4).



- Figure 4 -

On désire obtenir la relation de conjugaison entre les points objet A et image A' dans l'approximation de Gauss. On définit les angles :

$$\theta = (\overrightarrow{CS}, \overrightarrow{CI}) \quad u = (\overrightarrow{AS}, \overrightarrow{AI}) \quad u' = (\overrightarrow{A'S}, \overrightarrow{A'I})$$

Ecrire deux relations géométriques simples entre u, i et  $\theta$  d'une part, puis entre u', i' et  $\theta$  d'autre part. Écrire les lois de Descartes dans l'approximation de Gauss. En remarquant que tous ces angles sont petits, et que les points H et S sont pratiquement confondus, on introduira, en ayant orienté au préalable l'axe optique, les grandeurs algébriques :

$$p = \overline{SA} \quad p' = \overline{SA'}$$

On se place par ailleurs dans le cas où  $n > n'$  et  $\overline{SC} = -R$ , avec  $R > 0$ .

Établir la relation de conjugaison (formule de Descartes) :

$$\frac{n'}{p'} - \frac{n}{p} = \frac{n' - n}{\overline{SC}} = \frac{n - n'}{R} = C$$

Quelle est la propriété d'un rayon passant par le centre C du dioptré sphérique ? Définir les foyers objet F et image F' de ce dioptré sphérique. En déduire les valeurs des distances focales objet :  $f = \overline{SF}$ , et image :  $f' = \overline{SF'}$ , en fonction de R, n et n'. Que représente la grandeur C introduite dans la formule précédente ?

Application numérique : Le premier milieu est constitué d'une résine transparente d'indice de réfraction  $n = 1,87$ . Le second milieu est de l'air d'indice de réfraction pris égal à l'unité ( $n' = 1$ ) et l'on a  $\overline{SC} = -R$  (avec  $R = 0,50$  cm). Préciser la position du foyer objet F et du foyer image F'. Le dioptré est-il convergent ?

L'objet A est réel, et l'on se place toujours dans le cas où  $n > n'$  et  $\overline{SC} = -R$ , avec  $R > 0$ . À l'aide d'un schéma, préciser la position de A par rapport à F pour que l'image A' soit virtuelle.

3.1.4. On se propose de retrouver, dans le cas du dioptré sphérique, la formule donnant le grandissement angulaire G. On considère à nouveau le rayon lumineux issu du point objet A, situé sur l'axe, arrivant sur le dioptré au point I, et dont l'émergent coupe l'axe optique au point A', image approximativement stigmatique du point objet A par rapport au dioptré. Exprimer, en fonction de p et p' et dans le cadre de l'approximation de Gauss, la formule donnant le grandissement angulaire  $G = u'/u$ , avec :

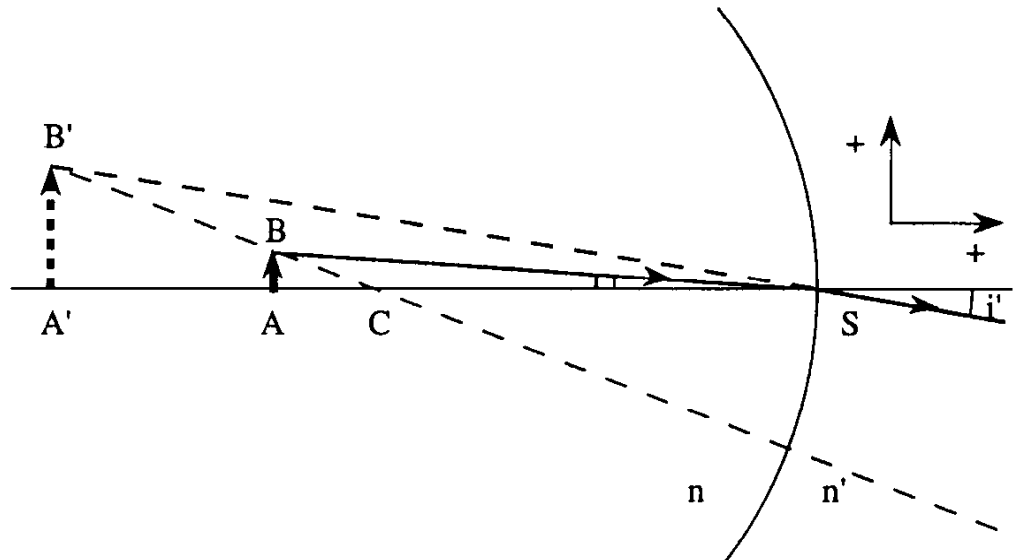
$$u = (\overrightarrow{AS}, \overrightarrow{AI}) \quad u' = (\overrightarrow{A'S}, \overrightarrow{A'I})$$

3.1.5.(\*) On se propose de retrouver les formules de grandissement transversal pour ce dioptré sphérique. On considère pour cela un petit objet lumineux  $\overrightarrow{AB}$ , perpendiculaire à l'axe optique, le point A appartenant à l'axe. On note  $\overrightarrow{A'B'}$  son image à travers le dioptré sphérique. Dans le cadre de l'approximation de Gauss cette

image est également perpendiculaire à l'axe optique. Comment qualifie-t-on cette propriété ?

Définir le grandissement transversal  $\gamma$ .

On considère alors un rayon lumineux particulier, celui issu du point objet B et arrivant sur le dioptre au point S, sommet du dioptre. Soit  $i$  l'angle d'incidence de ce rayon et  $i'$  l'angle de réfraction (figure 5).



- Figure 5 -

Appliquer à ce rayon les lois de Descartes dans l'approximation de Gauss. Établir la formule donnant le grandissement transversal  $\gamma$  en fonction de  $p$ ,  $p'$ ,  $n$  et  $n'$ .

À partir des formules donnant le grandissement angulaire  $G = u'/u$  et le grandissement transversal  $\gamma$  (en fonction de  $p$ ,  $p'$ ,  $n$  et  $n'$ ) vérifier la relation de Lagrange-Helmholtz :

$$n \cdot \overline{AB} \cdot u = n' \cdot \overline{A'B'} \cdot u'$$

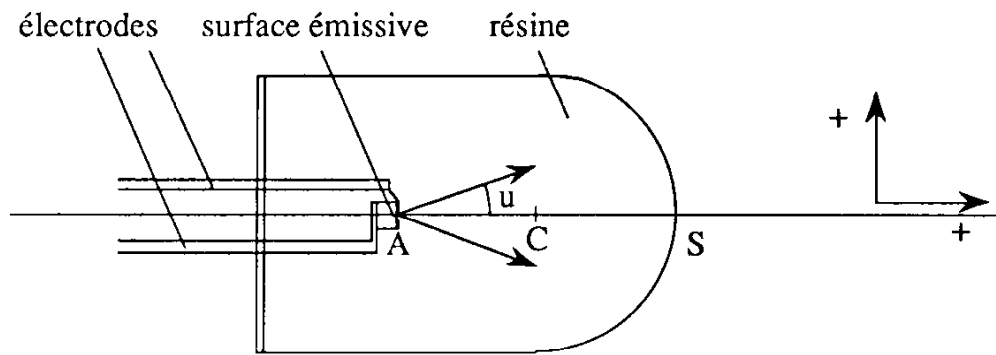
### 3.2. Étude d'une diode électroluminescente directive

Une diode électroluminescente, ou LED (Light Emitting Diode) est réalisée à partir d'une jonction pn polarisée dans le sens direct, utilisant des semi-conducteurs fortement dopés dans lesquels les recombinaisons des porteurs excédentaires sont pour la plupart radiatives. On considère une diode électroluminescente qui émet une radiation de longueur d'onde  $\lambda = 660 \text{ nm}$ .

#### 3.2.1.(\*) Caractériser l'émission de cette diode.

3.2.2. La mobilité des électrons étant beaucoup plus grande que celle des trous, la zone émissive est la région dopée p dans laquelle diffusent les électrons. Cette région, de quelques microns d'épaisseur, constitue la face de sortie de la diode. On la recouvre d'une résine transparente d'indice de réfraction  $n = 1,87$ . Cette résine forme un cylindre terminé par un dôme hémisphérique que l'on supposera placé dans l'air

d'indice  $n' = 1$ . La surface émissive est placée sur l'axe optique du dioptré sphérique ainsi défini et perpendiculairement à l'axe (figure 6).



- Figure 6 -

Si l'on place la surface émissive A au centre C du dioptré sphérique, celle-ci émet, dans la résine (et donc dans l'air dans ce cas) un rayonnement dans un cône de sommet C et de demi-angle au sommet  $u$ , dont la valeur dépend de la géométrie particulière de la structure utilisée. Si l'on désire obtenir une diode électroluminescente globalement plus directive dans l'air, il faudra éloigner la surface émissive du sommet du dioptré sphérique.

On se propose d'étudier le cas particulier pour lequel on a :

$$\overline{SA} = 2 \overline{SC} \quad \overline{SC} = -R = -0,50 \text{ cm} \quad u = 12^\circ$$

En supposant l'approximation de l'optique géométrique valable, préciser où se trouve l'image A' de la surface émissive A par rapport au dioptré sphérique ? Cette image est-elle réelle ou virtuelle ? Peut-on "voir", à l'œil nu, cette image ?

Exprimer la valeur du grandissement angulaire  $G$ , et du grandissement transversal  $\gamma$ , correspondant à la position précédente.

3.2.3. La diode émet donc, dans l'air, un rayonnement dans un cône de sommet A' et de demi-angle au sommet  $u'$ . Calculer  $u'$ . Quelle serait la valeur approximative du rayon  $\rho$  de la tâche centrale que l'on verrait à la distance  $d = 15 \text{ cm}$  du sommet de la diode électroluminescente en interceptant le faisceau lumineux émis à l'aide d'un écran placé perpendiculairement à l'axe optique de la diode ?

Proposer une loi de variation de l'éclairement au centre de la tâche en fonction de la distance  $d$  au sommet de la diode. Pourquoi une loi variant comme l'inverse du carré de la distance  $d$  n'est-elle pas valable ?

SESSION DE 1993

# **concours interne de recrutement de professeurs certifiés et concours d'accès à l'échelle de rémunération**

section : physique et chimie

composition de chimie

Durée : 4 heures

*Calculatrice de poche – y compris calculatrice programmable et alphanumérique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*

*Aucun document n'est autorisé.*

L'épreuve comporte deux parties indépendantes auxquelles les candidats sont invités à consacrer des durées équivalentes. Ces parties sont elles-mêmes constituées de paragraphes indépendants.

Les candidats sont invités à reporter sur leur copie, devant chaque réponse, tous les numéros de la question correspondante.

## **PREMIÈRE PARTIE**

- I. Dosage acido-basique.
  - A. Étude expérimentale du dosage de l'acide méthanoïque par la soude.
  - B. Étude théorique d'un dosage.
- II. Dosage redox.
  - A. Correction du contenu scientifique d'un document.
  - B. Étude expérimentale du dosage du diiode par le thiosulfate de sodium.
  - C. Étude d'un dosage.

## **DEUXIÈME PARTIE**

- I. Correction du contenu scientifique d'un questionnaire.
- II. Étude expérimentale de la préparation d'un composé organique.
- III. Exploitation du contenu scientifique d'un sujet d'examen.

## PREMIÈRE PARTIE : CHIMIE GÉNÉRALE

## I. DOSAGE ACIDO-BASIQUE

## A. Étude expérimentale du dosage de l'acide méthanoïque par la soude

*Exploitation du contenu scientifique d'un sujet de baccalauréat.*

Les candidats n'ont pas à traiter directement le sujet du baccalauréat. Ils doivent lire attentivement le sujet, puis répondre aux questions qui suivent cet énoncé.

## TEXTE DU SUJET DE BACCALAURÉAT

*Étude expérimentale de solutions aqueuses.*

## MATÉRIEL ET PRODUITS DISPONIBLES :

## Matériel :

- pH-mètre;
- fioles jaugées de 100 mL, 500 mL et 1 L;
- pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL et 20 mL;
- burette de 25 mL, graduée au 1/20;
- béchers et erlenmeyers.

## Produits :

- une solution commerciale d'acide méthanoïque, notée  $S_1$ , contenue dans un flacon portant les indications : densité par rapport à l'eau : 1,18; pourcentage en masse du produit pur : 80 %; sa concentration  $c_1$  est donc de l'ordre de 20 mol/L;
- une solution d'acide méthanoïque du laboratoire, notée  $S_2$ , de concentration  $c_2$  voisine de 0,050 mol/L;
- une solution d'hydroxyde de sodium à environ 0,1 mol/L;
- une solution d'hydroxyde de potassium à exactement 0,1 mol/L;
- hélianthine et phénolphthaléine.

## OBJECTIFS :

- déterminer les valeurs de  $c_1$  et  $c_2$  avec la meilleure précision possible;
- rechercher la valeur du  $pK_a$  du couple acide méthanoïque/ion méthanoate dans les conditions du laboratoire.

1. Détermination de  $c_1$ .

Ce projet conduit à préparer, à partir de la solution  $S_1$ , une solution diluée  $S$  de concentration  $c$ .

- a. Pourquoi n'est-il pas envisageable de doser directement la solution commerciale ?
- b. Parmi les choix possibles, nous retiendrons la valeur  $c = c_1/100$ . Décrire les opérations à effectuer pour préparer  $S$  en précisant les choix des matériels utilisés et les précautions d'utilisation.
- c. Cette solution  $S$  est dosée en présence d'un indicateur coloré. En les justifiant rapidement, donner les choix à faire :
  - de la solution basique à utiliser;
  - de l'indicateur coloré;
  - du volume  $v_a$  de solution acide à prélever pour que l'équivalence soit obtenue pour un volume de solution basique  $v_b$  voisin de 20 mL.
- d. Les résultats expérimentaux conduisent à  $c_1 = 20,4$  mol/L. Comparer cette valeur à celle que donne le calcul fait à partir des indications portées par le flacon.

2. Détermination de  $c_2$  et du  $pK_a$ .

Les valeurs de  $c_2$  et du  $pK_a$  du couple acide méthanoïque/ion méthanoate sont déterminées à partir du travail suivant :

- un volume  $V = 20,0$  mL de la solution  $S_2$  est placé dans le bécher ;
- un volume  $V'$  de la solution d'hydroxyde de potassium est ajouté progressivement ;
- le pH du mélange obtenu est mesuré.

Pour diverses valeurs de  $V'$ , les résultats obtenus sont les suivants :

|           |     |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| $V'$ (mL) | 0   | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 5,0 | 7,0 | 8,0 | 9,0 | 9,5 | 10,0 |
| pH        | 2,4 | 2,7 | 2,9 | 3,1 | 3,5 | 3,8 | 4,1 | 4,4 | 4,7 | 5,3  |

|           |       |      |       |      |      |      |      |      |      |
|-----------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| $V'$ (mL) | 10,25 | 10,5 | 10,75 | 11,0 | 11,5 | 12,0 | 13,0 | 15,0 | 20,0 |
| pH        | 8,2   | 10,5 | 11,0  | 11,2 | 11,4 | 11,5 | 12,2 | 11,7 | 11,9 |

- a. L'une des mesures est aberrante ; laquelle ? Quelles sont les raisons possibles de cette erreur ?
- b. Tracer, sur une feuille de papier millimétré, la courbe représentant les variations du pH du mélange des solutions en fonction de  $V'$ . Utilisez les échelles les plus simples possibles.  
Exploiter le graphique obtenu pour déterminer les valeurs de  $c_2$  et du  $pK_a$ .

Données : masses molaires atomiques en g/mol.

$$M(H) = 1,0 ; \quad M(C) = 12,0 ; \quad M(O) = 16,0.$$

## FIN DU TEXTE DU SUJET DE BACCALAURÉAT

*Questions aux candidats au CAPES et au CAERPC*

- A. 1. Donnez un corrigé des questions 1.b., 1.d. et 2.a.
- A. 2.
  - a. Donnez les définitions, au sens de Brønsted, d'un acide et d'une base.
  - b. Répondez aux questions 1.a. et 1.c. du sujet en vous plaçant au niveau le plus élevé possible (compte tenu du programme de ce concours).
  - c. Justifiez, par le calcul, que l'on a  $pH = pK_a$  à la demi-équivalence. Ce résultat est-il toujours vrai ? Justifiez soigneusement vos réponses.
  - d. Au lieu de mettre l'acide dans le bécher, la personne chargée de la manipulation se trompe. Elle place l'acide dans la burette et un volume  $V' = 20,0$  mL de base dans le bécher.
    - Dessinez, en précisant les grandeurs portées en abscisses et en ordonnées, l'allure de la courbe obtenue. (Il n'est pas utile de la tracer sur papier millimétré).
    - Est-il possible en utilisant cette courbe de déterminer le  $pK_a$  du couple acido-basique utilisé ? Justifiez rapidement votre réponse.
  - e. En utilisant une solution à 0,1 mol/L d'acide chlorhydrique et la solution d'hydroxyde de potassium du sujet ci-dessus, proposez un protocole expérimental pour doser l'acide par la base.  
Donnez la définition d'un indicateur coloré. Parmi les trois indicateurs usuellement utilisés en classe, lequel proposeriez-vous ? Pourquoi ?

Les zones de virages des indicateurs colorés usuels sont :

|                     |            |
|---------------------|------------|
| hélianthine         | : 3,1-4,4  |
| bleu de bromothymol | : 6,0-7,6  |
| phénolphtaléine     | : 8,2-10,0 |



## B. Étude théorique d'un dosage acido-basique.

Dans cette partie, on étudie le dosage d'un monoacide faible HA par une base forte BOH. La base est mise dans la burette.

On désigne par :

- $c_a, c_b$  les concentrations molaires de l'acide et de la base ;
- $v_a, v_b$  les volumes d'acide et de base utilisés.

### Questions aux candidats au CAPES et au CAERPC

B.1. On se propose de tracer la courbe  $\text{pH} = f(x)$ .

On pose  $x = \frac{v_b}{v_e}$ , avec  $v_e$  le volume de base utilisé à l'équivalence acido-basique. On veut tracer la courbe  $\text{pH} = f(x)$ .

B.1.1. Écrivez les équations bilans des réactions qui se produisent lors du dosage. Il peut être utile de faire appel à la notion de réaction prépondérante.

B.1.2. Écrivez les relations quantitatives rendant compte de la conservation de la masse, de la conservation de la charge électrique, ainsi que de la loi d'action de masse.

B.1.3. Déterminez la valeur de  $x$  à l'équivalence acido-basique.

B.1.4. Étude de la courbe  $\text{pH} = f(x)$ .

Établissez la relation  $\text{pH} = f(x)$  valable pour chacun des domaines définis ci-dessous. On préciserà dans chaque cas la réaction qui a lieu ainsi que le couple acide/base qui fixe la valeur du pH.

Les trois domaines d'étude sont :

- a.  $x = 0$ ;
- b.  $x < 1$ ;
- c.  $x > 1$ .

B.1.5. Tracé de la courbe.

Pour faire un tracé sur papier millimétré, on prendra une solution d'acide éthanóïque à 0,01 mol/L. On donne  $v_a = 20$  mL et  $\text{p}K_a = 4,75$ . La solution antagoniste est de la soude à 0,01 mol/L.

Échelles : 1 unité pH  $\leftrightarrow$  1 cm ;  
1 unité de  $x$   $\leftrightarrow$  10 cm.

B.2. Étude du domaine d'Henderson.

B.2.1. Rappelez la définition d'une solution tampon.

B.2.2. Définition du pouvoir tampon.

On appelle pouvoir tampon, dans le cas d'un dosage acide/base, la quantité :

$$\beta = \frac{d(c_b)}{d(\text{pH})},$$

$d(c_b)$  étant la variation de la concentration molaire de la base forte versée ;

$d(\text{pH})$  la variation correspondante du pH.

a. Les qualités d'une solution tampon sont-elles meilleures si le pouvoir tampon est grand ou s'il est petit ?

b. Expression de  $\beta$  en fonction de  $x$ .

On se placera dans le domaine d'Henderson (au voisinage de  $x = 0,5$ ).

- Établissez l'expression de la tangente à la courbe en  $x = 0,5$ .
- Établissez l'expression de  $\beta$  en fonction de  $x$ .

c. Tracez sur la courbe  $\text{pH} = f(x)$  la tangente précédemment calculée.

B.2.3. Rappelez les méthodes usuelles que vous pouvez utiliser au laboratoire pour fabriquer une solution tampon.

## II. DOSAGE D'OXYDO-RÉDUCTION

### A. Correction du contenu scientifique d'une copie d'élève

Dans cette partie, on vous demande de corriger le contenu scientifique de la copie d'élève qui est présentée dans l'annexe I et que vous rendrez avec votre copie.

*Texte de l'exercice tel qu'il a été présenté aux élèves*

1. Écrire les demi-équations électroniques des couples redox  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  en milieu acide et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . En déduire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de l'ion fer II par le permanganate de potassium en milieu acide.
2. On considère un volume  $v_{\text{red}} = 20,0$  mL d'une solution de sel de Mohr de concentration molaire  $c_{\text{red}}$  inconnue. La solution est placée dans un bécher et elle est acidifiée par de l'acide sulfurique.  
On la dose à l'aide d'une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration molaire  $c_{\text{ox}} = 0,020$  mol/L.
  - a. Quelles sont les couleurs des solutions aqueuses d'ions permanganate et d'ions manganoux  $\text{Mn}^{2+}$  ? Quel sera l'indicateur de fin de réaction ?
  - b. Lorsqu'on réalise le dosage, la coloration persistante de la solution dans le bécher est obtenue lorsqu'on a versé un volume  $v_{\text{ox}} = 10,0$  mL de solution oxydante.
    - Établir la relation exprimant l'équivalence du dosage.
    - En déduire la concentration molaire  $c_{\text{red}}$ .
  - c. Le sel de Mohr a pour formule  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Calculer la masse de sel de Mohr dissous dans les 20,0 mL de la solution initiale.
  - d. Quelle masse de ce sel faut-il dissoudre dans un litre d'eau pour obtenir une solution de concentration molaire  $c = 0,050$  mol/L en fer II ?

On donne en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :  $M(\text{Fe}) = 56$  ;  $M(\text{S}) = 32$  ;  $M(\text{O}) = 16$  ;  $M(\text{N}) = 14$  ;  $M(\text{H}) = 1$ .

*Questions aux candidats au CAPES et au CAERPC*

- A.1. Rédigez la solution de l'exercice.  
(Il n'est pas demandé d'établir un barème de notation.)
- A.2. Corrigez la copie de l'élève.  
Les annotations directement portées sur la copie en rouge doivent comporter, en particulier, les indications suivantes :
  - mention « juste » ou « faux » pour les résultats ;
  - mention « juste » ou « faux » pour les raisonnements ;
  - origine des erreurs éventuelles.
 Il n'est pas demandé de noter la copie.

### B. Étude expérimentale d'un dosage redox

Vous voulez faire le dosage d'une solution aqueuse de diiode par le thiosulfate de sodium.

*Questions aux candidats au CAPES et au CAERPC*

- B.1. Proposez une liste de matériel nécessaire pour cette manipulation.
- B.2. Proposez un protocole expérimental pour réaliser le dosage redox. On précisera en particulier les valeurs numériques des concentrations molaires et des volumes utilisés. On écrira les demi-équations mises en jeu. Écrire la relation liant les concentrations à l'équivalence.

### C. Étude d'un dosage redox

Dans cette partie, on vous propose l'étude du dosage redox des ions fer II par le dichromate de potassium en milieu acide.

La solution oxydante est placée dans la burette. On note  $c_{\text{ox}}$  et  $v_{\text{ox}}$  respectivement la concentration molaire et le volume de solution oxydante utilisés. On désigne par  $v_e$  le volume  $v_{\text{ox}}$  utilisé à l'équivalence.

De même  $c_{\text{red}}$  et  $v_{\text{red}}$  représentent la concentration molaire et le volume de solution réductrice utilisés.

On pose :

$$x = \frac{v_{\text{ox}}}{v_e}.$$

On suppose et l'on vérifiera ultérieurement que le dichromate de potassium, en milieu acide, oxyde l'ion fer II.

#### Questions aux candidats au CAPES et au CAERPC

C.1. On veut suivre l'évolution du potentiel redox de la solution en fonction de la grandeur  $x$  définie ci-dessus. Faites le schéma du montage permettant la réalisation de ce dosage.

On fera un schéma agrandi du bécher et des électrodes utilisées. Donnez le nom des électrodes utilisées.

C.1.1. On désigne par :  $E$  la force électromotrice de la pile ainsi constituée ;

$E_1$  le potentiel redox de la solution ;

$E_2$  le potentiel redox de l'électrode de référence.

- Quelle est la relation liant ces trois grandeurs ?
- Quel appareil de mesure convient pour effectuer la mesure de  $E$  ? Justifiez sommairement les précautions à prendre.
- L'électrode de référence est l'électrode au calomel. Donnez succinctement son principe de fonctionnement.
- Écrivez les demi-équations des deux couples redox en présence. En déduire l'équation bilan de la réaction.

C.1.2. Si on considère la demi-équation redox  $a \text{ ox} + n e \rightarrow b \text{ red}$ , la formule de Nernst pour des solutions de dilution convenable s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \lg \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b}.$$

Le logarithme étant le logarithme décimal.

- Écrivez la formule de Nernst théorique (à l'aide d'un logarithme népérien et en précisant la signification des différents termes).
- Écrivez la formule de Nernst pour les deux couples redox utilisés.

C.2. On se propose de tracer la courbe  $E_1 = f(x)$ .

C.2.1. En utilisant les notations définies ci-dessus, rappelez le principe du dosage redox.

C.2.2. Établissez la relation  $E_1 = f(x)$  valable dans les domaines définis ci-dessous, à  $\text{pH} = 0$ . Dans chacun de ces domaines on précisera le couple redox qui est majoritaire. Les domaines sont :

- $x = 0$  ; calculez la valeur numérique de  $E_1$  ;
- $x < 1$  ;
- $x = 1$  ; calculez la valeur numérique de  $E_1$  ;
- $x > 1$ .

C.2.3. Tracé de la courbe  $E_1 = f(x)$ .

Pour fixer les idées et permettre une bonne représentation de la courbe, on a utilisé  $v_{\text{red}} = 10,0 \text{ mL}$  de solution de fer II de concentration  $c_{\text{red}} = 0,10 \text{ mol/L}$ .

La solution oxydante a pour concentration molaire  $c_{\text{ox}} = 0,0166 \text{ mol/L}$ .

Tracez la courbe sur papier millimétré en utilisant les échelles :

ordonnées :  $1 \text{ V} \leftrightarrow 10 \text{ cm}$  ;

abscisses :  $1 \text{ unité} \leftrightarrow 10 \text{ cm}$ .

- C.3.1. Écrivez à nouveau l'équation-bilan de la réaction du dosage.  
Définissez et calculez, à  $\text{pH} = 0$ , la constante d'équilibre. La valeur numérique de cette constante permet-elle de conclure que la réaction de dosage est totale ?
- C.3.2. Écrivez (sans justification) la relation liant l'enthalpie libre standard de la réaction à la constante d'équilibre. Quel est le signe de  $\Delta G^\circ$  ? Conclure.
- C.3.3. Peut-on, dans le cas du dosage étudié, définir un tampon redox ?

Données :

|                                 |   |                             |                            |
|---------------------------------|---|-----------------------------|----------------------------|
| $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$     | / | $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | $E^\circ = 0,09 \text{ V}$ |
| $\text{I}_2$                    | / | $\text{I}^-$                | $E^\circ = 0,53 \text{ V}$ |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$     | / | $\text{S}$                  | $E^\circ = 0,50 \text{ V}$ |
| $\text{Fe}^{3+}$                | / | $\text{Fe}^{2+}$            | $E^\circ = 0,77 \text{ V}$ |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$    | / | $\text{Cr}^{3+}$            | $E^\circ = 1,33 \text{ V}$ |
| $\text{MnO}_4^-$ , $\text{H}^+$ | / | $\text{Mn}^{2+}$            | $E^\circ = 1,55 \text{ V}$ |

## DEUXIÈME PARTIE : CHIMIE ORGANIQUE

## I. CORRECTION DU CONTENU SCIENTIFIQUE D'UN QUESTIONNAIRE

Dans ce paragraphe on vous demande de corriger, sur le plan des connaissances scientifiques, le questionnaire rempli par un élève au cours des Olympiades régionales de la chimie de l'académie de Versailles, en 1990.

Ce questionnaire se trouve en annexe II et vous devez le rendre avec votre copie.

Il vous est demandé de porter en rouge, sur le questionnaire, les indications suivantes :

- mention « juste » ou « faux » pour les raisonnements ;
- mention « juste » ou « faux » pour les résultats ;
- la correction des erreurs éventuelles.

Il n'est pas demandé de noter les questions, ni d'attribuer une note globale à la copie.

## II. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE D'UNE PRÉPARATION

Vous trouverez en annexe III les données relatives à cette préparation.

Vous devez répondre aux questions posées.

*Préparation du 1-bromo butane (ou bromo-1 butane)***A. Préparation d'un produit brut**

On réalise le montage, représenté annexe IV, après avoir introduit dans le réacteur 40 grammes de bromure de sodium, 45 mL d'eau et 24 g de butan-1-ol (ou butanol-1).

On refroidit le réacteur à l'aide d'un bain de glace et on fait couler lentement 35 mL d'acide sulfurique concentré à 98 %. On agite et on refroidit pendant toute la coulée.

Une fois la totalité de l'acide sulfurique versée, on chauffe à reflux pendant 45 minutes.

*Questions aux candidats au CAPES et au CAERPC*

- A.1. Quel est le matériel nécessaire pour mesurer les quantités de chacun des corps utilisés pour cette préparation et pour les introduire dans le milieu réactionnel ?  
Quelles sont les précautions à prendre au cours de ces opérations ?
- A.2. Quels sont les rôles de l'eau, du bromure de sodium et de l'acide sulfurique concentré ?
- A.3. On suppose que le mécanisme réactionnel intervenant dans la réaction de formation du produit est de type  $SN_2$ .
- A.3.1. Que désigne le terme  $SN_2$  ?
- A.3.2. Détaillez le mécanisme réactionnel et écrivez l'équation de réaction-bilan de cette préparation.
- A.4. Pourquoi ne pas employer de l'acide chlorhydrique à la place de l'acide sulfurique ?
- A.5. Quelles sont les vapeurs nocives susceptibles de se dégager au cours du chauffage ?
- A.6. Nommez chacun des éléments du montage et précisez son utilité.
- A.7. Calculez les quantités de matière de chacun des corps introduits dans le réacteur.
- A.8. Quels sont les produits secondaires qui peuvent se former au cours de la préparation ?
- A.9. Après le chauffage à reflux, combien y a-t-il de phases dans le réacteur ?  
Donnez-en la constitution.

On donne en g/mol :  $M(H) = 1$  ;  $M(Na) = 23$  ;  $M(O) = 16$  ;  $M(S) = 32$  ;  $M(Br) = 80$ .

## B. Séparation du milieu réactionnel

Une fois le chauffage terminé on refroidit à température ambiante. On monte ensuite un appareil pour distillation simple. On chauffe le mélange et l'on recueille dans un récepteur le distillat jusqu'à ce qu'il ne passe plus que de l'eau.

### Questions aux candidats au CAPES et au CAERPC

- B.1. Comment s'apercevoir qu'il ne passe plus, effectivement, que de l'eau ?
- B.2. Pourquoi ne peut-on, à ce moment de la préparation, recueillir le produit voulu seul ?
- B.3. Combien de phases y a-t-il dans le récepteur et quelle en est leur composition ?

On transvase le distillat dans une ampoule à décanter et on isole la phase organique.

- B.4. Comment, en cas d'incertitude, reconnaître expérimentalement cette phase ?

On réintroduit dans l'ampoule à décanter la phase organique seule et on ajoute 30 mL d'acide sulfurique à 70 %, refroidi à 5 °C, pour éliminer les impuretés organiques.

On agite vigoureusement et on laisse reposer 10 minutes.

- B.5. Quels sont les corps que l'acide sulfurique permet d'éliminer ?
- B.6. Où se situe, après le repos, la phase organique ?

Cette phase est ensuite lavée avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5 % puis avec de l'eau.

- B.7. Quel est le rôle du lavage à l'hydrogénocarbonate de sodium ?  
Écrivez l'équation de réaction correspondante.  
Comment s'apercevoir que ce lavage est terminé ?

- B.8. Quel est le rôle du lavage à l'eau ?

La phase organique est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium anhydre.

- B.9. Pourquoi ce séchage est-il indispensable ?

## C. Purification

Une fois le produit séché, on procède à la purification. On obtient 24,3 mL de produit supposé pur.

### Questions aux candidats au CAPES et au CAERPC

- C.1. Grâce à quel type d'opération va-t-on purifier ce produit ?
- C.2. Proposez un schéma annoté du montage permettant de la réaliser.
- C.3. Comment peut-on vérifier expérimentalement la pureté du produit ?
- C.4. Calculez le rendement de cette préparation.

## III. EXPLOITATION DU CONTENU SCIENTIFIQUE D'UN SUJET DE BACCALAURÉAT F 6

### Sujet

1. On a pu isoler à partir de l'huile de ricin, après traitement convenable, un corps X de formule  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ .
  - 1.1. a. Déterminez  $n$  sachant que l'ester obtenu après réaction de X sur l'éthanol a une masse molaire de 229 g/mol.
  - 1.1. b. Donnez le nom de l'acide aminé X.
  - 1.2. Pour vérifier la nature de l'un des groupes fonctionnels de X, on fait réagir le tétrahydroaluminate de lithium sur X. On obtient Y de formule brute  $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{ON}$ .  
Donner la formule semi-développée et le nom de Y.

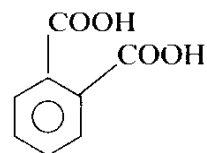
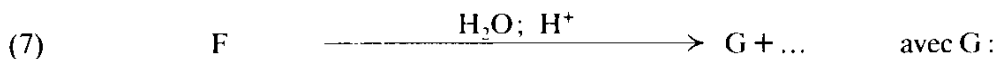
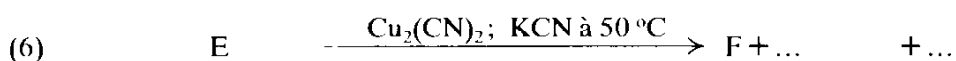
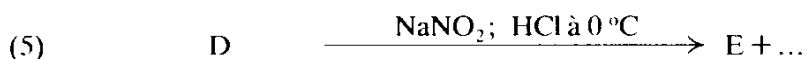
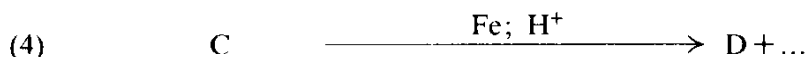
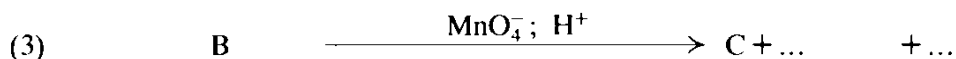
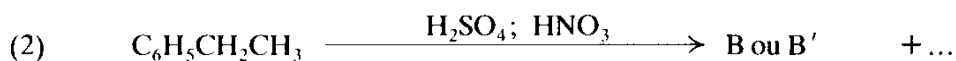
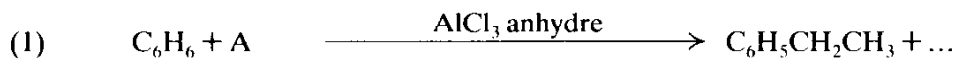
- 1.3. On vérifie la nature du deuxième groupement fonctionnel de X en procédant à une diazotation. On obtient un dégagement d'azote et la formation d'un corps Z de formule brute  $C_{11}H_{22}O_3$ . Écrire l'équation-bilan et nommer Z.
- 1.4. On additionne du bromure d'hydrogène sur l'acide undécène-10 oïque (ou acide undec-10-énoïque) de façon que le brome se fixe en bout de chaîne. On obtient alors T.
- 1.4. a. Écrire l'équation de la réaction ; formule et nom de T.
- 1.4. b. Expliquer comment obtenir cette addition. Quelle est la nature du mécanisme ?
- 1.5. Par chauffage X se condense sur lui-même.  
Écrire l'équation de la réaction de polycondensation, en précisant la formule du motif de la macromolécule.

Données : masses molaires en g/mol :

$$M(C) = 12 ; \quad M(H) = 1 ; \quad M(O) = 16 ; \quad M(N) = 14.$$

2. Compléter l'enchaînement de réactions suivant, en écrivant la formule semi-développée et en nommant les composés organiques représentés par les lettres A, B, C, D, E, F, G.

Préciser le nom ou la nature de la réaction utilisée.

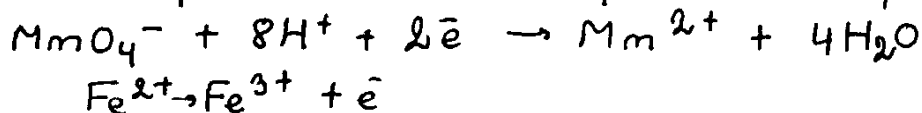


### Questions aux candidats au CAPES et au CAERPC

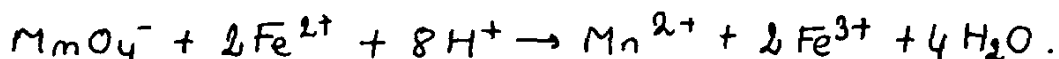
- Rédigez la solution de ce sujet.  
(Il n'est pas demandé d'établir de barème de notation.)
- Répondez aux questions suivantes.
  - Par quel type de mécanisme obtiendrait-on l'acide 10-bromo undécanoïque ? Énoncez la règle correspondante et justifiez-la à partir d'un exemple simple.
  - Quels sont les monomères nécessaires pour préparer le polymère  $PA_{6,10}$  ?
  - Qu'est-ce qu'une résine thermodurcissable ? Donnez des exemples de réactifs permettant d'y aboutir.
  - Citez un autre réactif que A permettant d'obtenir  $C_6H_5CH_2CH_3$  et précisez les conditions expérimentales.
  - On fait réagir du chlore sur  $C_6H_5CH_2CH_3$  :
    - en présence de chlorure d'aluminium anhydre ;
    - en l'absence de chlorure d'aluminium et en envoyant des radiations ultraviolettes.
 Quels sont les produits susceptibles d'être obtenus dans chacun de ces deux cas ?
  - Écrivez l'équation de réaction équilibrée permettant de passer du toluène à l'acide benzoïque en présence de permanganate de potassium en milieu acide.

Exercice :

- 1) les demi-équations électroniques des couples sont :



d'où l'équation bilan :



- 2) a) les ions permanganate sont incolores et les ions manganoux sont violets.

le dosage s'effectue en solution acide  $\text{pH} < 7$ . On utilisera donc comme indicateur coloré l'hélianthine.

- b) A l'équivalence, on a la relation :  $C_{\text{oxe}} V_{\text{oxe}} = C_{\text{red}} V_{\text{red}}$

$$\text{d'où } C_{\text{red}} = \frac{C_{\text{oxe}} V_{\text{oxe}}}{V_{\text{red}}} = \frac{0,02 \times 0,01}{0,02}$$

$$C_{\text{red}} = 0,01 \text{ mol l}^{-1}.$$

- c) Soit  $M$  la masse molaire atomique du sel de  $\text{MoAr}$  :

$$M = M_{\text{FeSO}_4} + M_{(\text{NH}_4)_2} + M_{\text{SO}_4} + M_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$M = 152 + 36 + 96 + 18 = 302 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{La masse } m = n \times M = C_{\text{red}} V_{\text{red}} \times 302 = 0,0604 \text{ g.}$$

- d)  $c = 0,05 \text{ mol l}^{-1}$ .

$$c = \frac{n}{V} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{1} \Rightarrow n_{\text{Fe}^{2+}} = 0,05 \text{ mol.}$$

$$\text{d'où la masse du sel : } m = 0,05 \times M$$

$$m = 15,1 \text{ g.}$$



## OLYMPIADES REGIONALES DE LA CHIMIE

## ACADEMIE DE VERSAILLES

7 MARS 1990

## QUESTIONNAIRE

Durée : 1 heure

Nom:

Total des points obtenus / 60

Prénom:

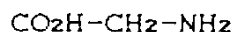
Total des points sur 15

Centre:

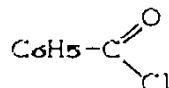
Pour les questions à choix multiples : 1 point par bonne réponse  
 0 point si aucune réponse  
 -1/2 point par mauvaise réponse

## LA CHIMIE DU CORPS HUMAIN

1- L'acide hippurique est un produit naturel que l'on trouve principalement dans l'urine des herbivores. Un homme adulte en excrète environ 0,7 g par jour. On peut le préparer à partir de la glycine de formule



par réaction avec le chlorure de benzoyle

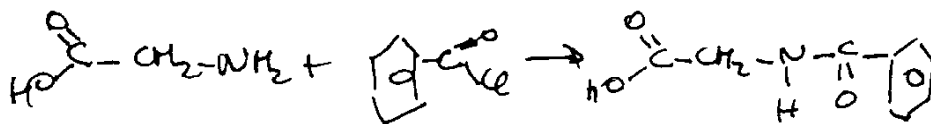


a- Quels groupements fonctionnels trouve-t-on dans la glycine ?

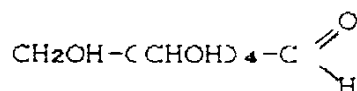
- Acide

- Amine

b- Ecrire l'équation de la réaction de formation de l'acide hippurique.



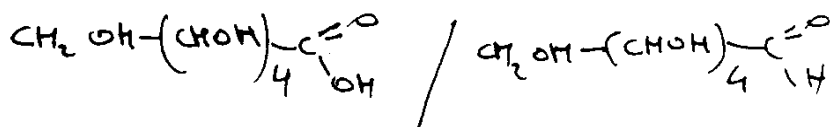
2- Chez un sujet diabétique, on peut mettre en évidence la présence de glucose dans les urines. On donne la formule du glucose



a- Est-ce un acide, une base, un oxydant ou un réducteur ?

Réducteur.

b- Donner la formule de l'autre élément du couple acide-base ou oxydo-réducteur auquel il appartient.



noté sur

points obtenus

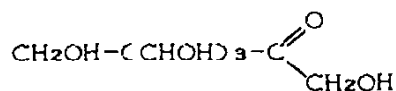
2

1

1

1

c- Un autre sucre, isomère du glucose, est le fructose de formule



Par quel test chimique peut-on différencier ces deux sucres ?

oxydation des aldéhydes avec la  
liqueur de Fehling ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )

3- Le pH de l'estomac est

1

☒

7,4

☐

8,2

☐

4- Le sang. Cocher les bonnes réponses

a- L'hémoglobine du sang contient du

fer

☒

cuiivre

☐

zinc

☐

magnésium

☒

1 point  
pour  
bonne  
réponse

b- Le pH du plasma sanguin est 7,4. Il est régulé par l'existence de système(s) tampon. Le (ou lesquels) ?

$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  (pKa = 9,25)

☐

$\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  (pKa = 6,35)

☐

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  (pKa = 4,75)

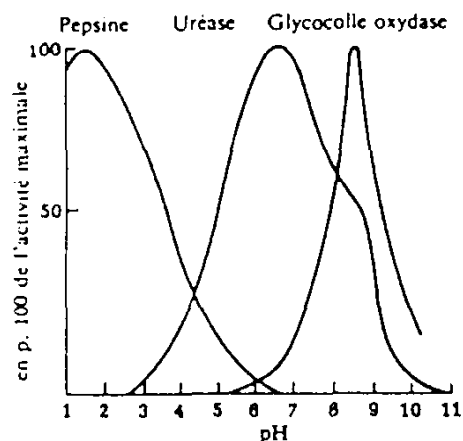
☐

$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  (pKa = 7,2)

☒

1 point  
pour  
bonne  
réponse

5- Les enzymes sont des substances catalysant les réactions biologiques. On donne le diagramme représentant l'activité catalytique de quelques enzymes en fonction du pH:



Commenter ce diagramme en montrant la nécessité de l'existence de systèmes tampon dans les milieux biologiques.

noté sur

points obtenus

Plusieurs enzymes doivent réagir en même temps

3

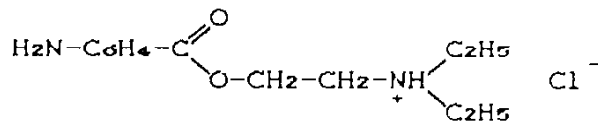
### LES MEDICAMENTS

1- Le composé suivant est un antibiotique:

acide ascorbique ☐  
 teinture d'iode ☐  
 pénicilline ☒  
 mercurochrome ☐

1

2- Citer deux groupements fonctionnels présents dans la molécule de la novocaïne, anesthésique local de formule:

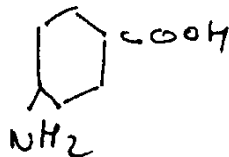


- amine  
 - acide

2

3- Les vitamines.

En plus des protéines, des sucres, des graisses et des sels minéraux, les êtres vivants ont besoin de recevoir dans leur alimentation de petites quantités de substances bien définies appelées vitamines. L'une d'entre elles, la vitamine H', est l'acide paraaminobenzoïque. Ecrire sa formule développée.



1

4- Dentifrices.

a- La plupart des dentifrices contiennent une substance destinée à éviter les caries dentaires. Cette substance est:

le benzoate de sodium ☐  
 le phosphate de calcium ☐  
 le carbonate de calcium ☐  
 le fluorure de sodium ☒

1

b- Sur un tube de dentifrice FLUOCARIL bifluoré, on peut lire:

Formule:

|                                                                |              |
|----------------------------------------------------------------|--------------|
| monofluorophosphate de sodium $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ | 0,760 g      |
| fluorure de sodium                                             | 0,3315 g     |
| benzoate de sodium                                             | 4 g          |
| excipient                                                      | q.s.p. 100 g |

Calculer la masse d'ions fluorure contenue dans 100 g de ce dentifrice.

On donne les masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$ :

P : 31      O : 16      Na : 23      F : 19

$$\text{masse de Fluor } m_F = \frac{0,3315}{19} + \frac{0,760}{19} = 0,057 \text{ g}$$

3

## LES ALIMENTS

1- Les additifs alimentaires.

a- En charcuterie, on utilise comme additifs des ions nitrite et nitrate. Ecrire les formules de ces ions.

nitrite :  $\text{NO}_2^-$

nitrate :  $\text{NO}_3^-$

2

b- L'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H}$ , ainsi que ses sels de sodium, potassium et calcium, sont utilisés comme conservateurs pour les denrées alimentaires car ce sont des agents fongicides.

Quel est leur rôle ? pour éviter la formation de microorganismes

1

Quel est le pH d'une solution obtenue en mélangeant 20  $\text{cm}^3$  de solution de benzoate de sodium à 0,1 mol/l et 10  $\text{cm}^3$  d'une solution d'acide sulfurique à 0,05 mol/l ? On donne :  $\text{pK} (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) = 4,7$ .

$$n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-} = 0,1 \times 20 \times 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,05 \times 10 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}^+} = 5 \cdot 10^{-4} \times 2 = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{OH}^- \text{ excès }} = 2 \cdot 10^{-3} - 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{pH} = -\log \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 11$$

5

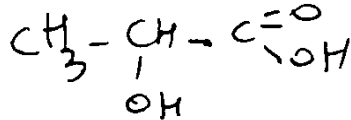
## 2- Qualité d'un aliment.

note sur points obtenus

La dégradation principale du lait est la fermentation lactique: le lactose du lait se transforme en acide lactique (ou acide hydroxy-2 propanoïque de masse molaire  $M = 90 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Moins le lait est frais, plus il contient de l'acide lactique.

Une mesure de l'acidité du lait permet donc d'en apprécier l'état de conservation. L'acidité d'un lait s'exprime en degré D (degré DORNIC):  $1^\circ\text{D}$  est équivalent à 1 dg d'acide lactique par litre. Un lait est déclaré frais si son acidité est inférieure à  $21^\circ\text{D}$ .

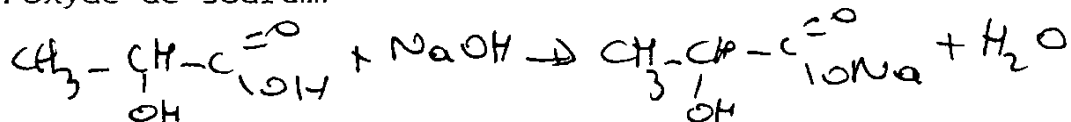
a- Donner la formule de l'acide lactique.



1

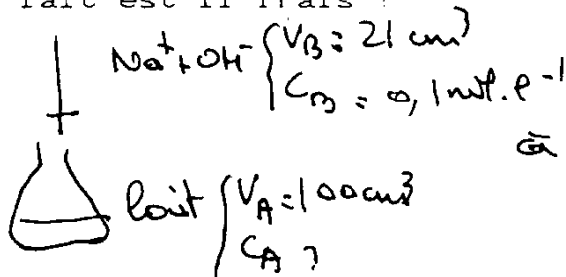
b- Le dosage de l'acidité est réalisé par une solution d'hydroxyde de sodium à  $0,1 \text{ mol/l}$ , en présence de phénolphthaléine. Le dosage d'une prise d'essai de  $100 \text{ cm}^3$  de lait nécessite un volume de solution d'hydroxyde de sodium de  $21 \text{ cm}^3$ .

Ecrire l'équation de la réaction de l'acide lactique sur l'hydroxyde de sodium.



1

Le lait est-il frais ?



à l'équivalence

$$C_A V_A = C_B V_B$$

$$C_A = \frac{C_B V_B}{V_A}$$

$$= 0,021 \text{ mol/l}$$

4

$$C_A = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V}$$

$$m_A = C_A \times M \times V$$

$$= 0,021 \times 90 \times 100 \times 10^{-3}$$

$$= 0,189 \text{ g pour } 100 \text{ cm}^3$$

$$\text{pour } 1 \text{ l} \Rightarrow 1,89 \text{ g d'acide}$$

le lait est frais.

## UN DESINFECTANT : L'EAU DE JAVEL

1- Les propriétés décolorantes de l'eau de Javel furent découvertes en 1789 par un chimiste français. De qui s'agit-il ?

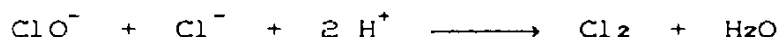
Gay-Lussac ☐  
Pasteur ☐  
Berthollet ☒

noté  
sur

points  
obtenus

1

2- L'eau de Javel est une solution aqueuse de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium  $\text{NaClO}$ , contenant de l'hydroxyde de sodium. Les solutions concentrées que l'on trouve dans le commerce sont dites à 48° chlorométrique. On définit le degré chlorométrique d'une eau de Javel comme le volume (en litre) de gaz  $\text{Cl}_2$ , mesuré dans les conditions normales de température et de pression, que peut dégager 1 l de solution en présence d'acide chlorhydrique suivant la réaction:



Quelle est la concentration molaire en ions hypochlorite d'une eau de Javel du commerce ?

4

## UTILISATION DE POLYMERES COMME BIOMATERIAUX

1- On utilise comme fil de suture un polymère qui a les caractéristiques suivantes :

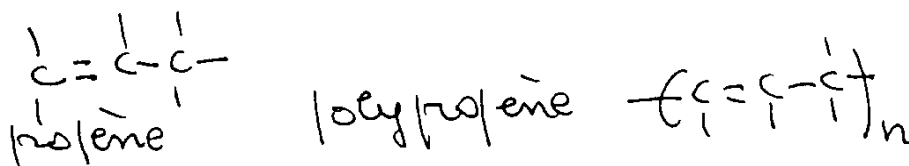
- masse molaire moyenne :  $46000 \text{ g.mol}^{-1}$ ,
- degré de polymérisation moyen : 1100,
- ne contient que des atomes de carbone et d'hydrogène.

Sachant que le degré de polymérisation est le nombre de motifs identiques constituant une macromolécule, en déduire:

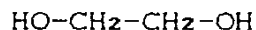
- la masse molaire du monomère,
- la formule du monomère,
- les noms du monomère et du polymère.

$$M_{\text{monomère}} = \frac{46000}{1100} = 42 \text{ g/mol} \quad 3 \times (\text{C}) + 6 (\text{H})$$

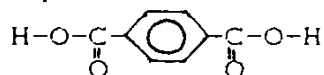
5



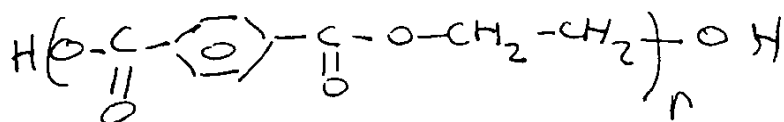
2- Le polytéréphtalate d'éthylène est un polyester très utilisé en chirurgie vasculaire pour le remplacement des artères de gros et moyen diamètre. On pourrait le préparer par réaction de l'éthanediol-1,2



avec l'acide paraphtalique



Quel est le motif de la macromolécule obtenue ?



### LA CHIMIE DANS L'HISTOIRE

1- Redonner à chaque chimiste le siècle qui lui convient ( 17°, 18°, 19°, 20° ) :

- Pasteur 19
- Lavoisier 17
- Marie Curie 20
- Gay-Lussac 19
- Kékulé 18

2- Parmi les chimistes suivants, cocher les noms de ceux qui ont eu un prix Nobel :

- Moissan ☒
- Nobel ☐
- Pasteur ☐
- Grignard ☐

3- La découverte de la pénicilline par le médecin anglais Fleming a eu lieu en :

- 1867 ☐
- 1893 ☐
- 1928 ☒
- 1941 ☐

3- Citer les noms de deux groupes industriels actuels dans le domaine de la chimie :

- français : Rhone-Poulenc  
Roussel Uclaf
- étrangers : H. OESCHT

noté sur points obtenus

2

5

1 point par bonne réponse

1

4

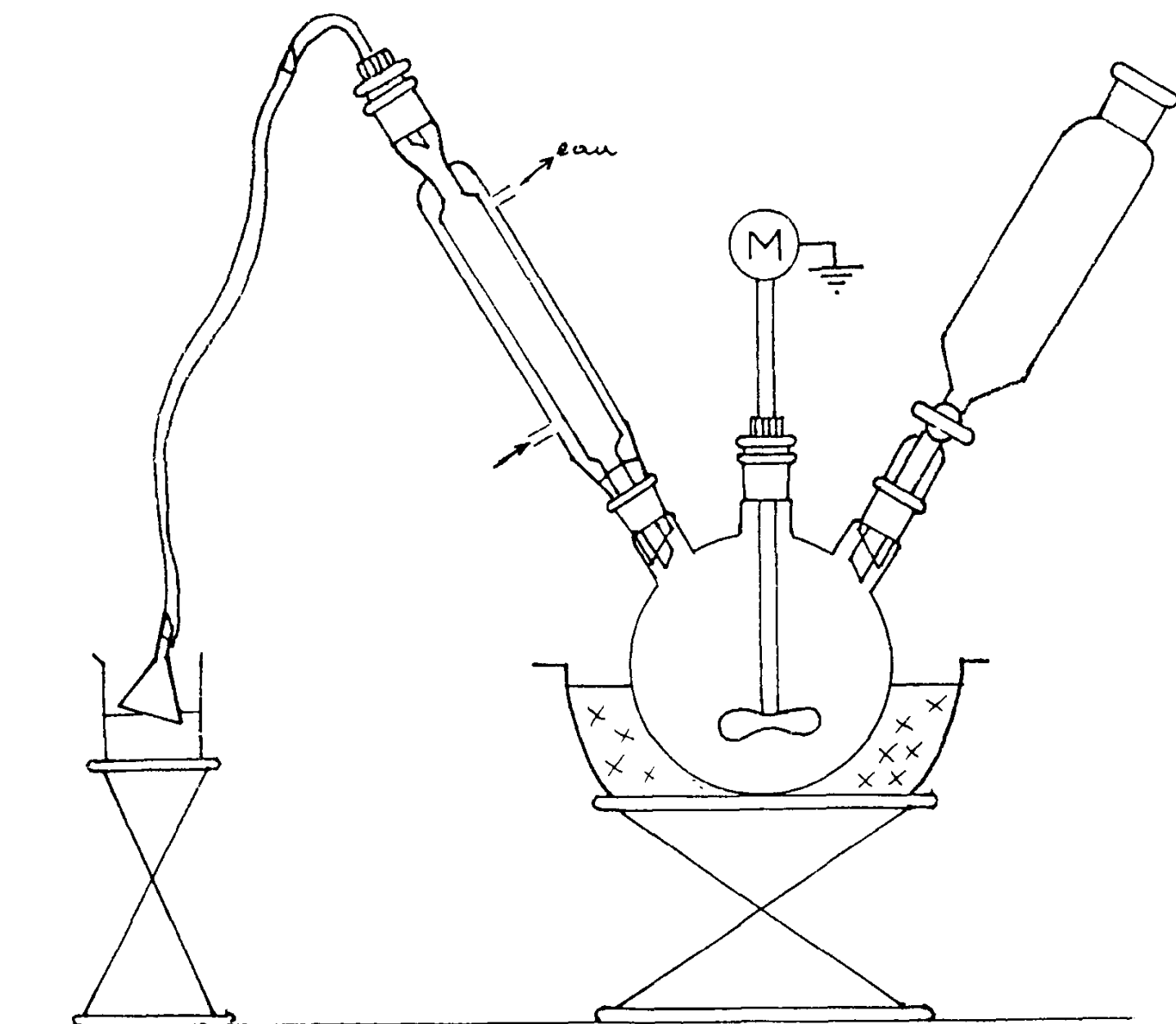
## ANNEXE III

Les températures d'ébullition sont données sous la pression de 760 mm de Hg

|                                                |                                                                                                                                                                                                                                               |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Butanol-1 ou butan-1-ol . . . . .              | Inflammable ; narcotique ; provoque des irritations par contact ou inhalation<br>$d_{20} = 0,81$ ; $T_{eb} = 117\text{ }^{\circ}\text{C}$<br>Soluble dans l'eau ; forme avec l'eau un azéotrope qui distille à $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ . |
| Bromo-1butane<br>ou 1-bromobutane . . . . .    | Inflammable ; provoque des irritations par contact ou inhalation.<br>$d_{20} = 1,28$ ; $T_{eb} = 102\text{ }^{\circ}\text{C}$<br>Insoluble dans l'eau ; forme avec l'eau un hétéroazéotrope qui distille à $81\text{ }^{\circ}\text{C}$ .     |
| Éther dibutylique<br>ou butoxybutane . . . . . | $d_{20} = 0,77$ ; $T_{eb} = 142\text{ }^{\circ}\text{C}$<br>Insoluble dans l'eau ; forme avec l'eau un hétéroazéotrope qui distille à $92,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ .                                                                        |
| Acide sulfurique . . . . .                     | Très corrosif :<br>à 98 % $d_{20} = 1,84$ ;<br>à 70 % $d_{20} = 1,5$ .<br>Libère du trioxyde de soufre à partir de $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ .                                                                                            |
| Acide bromhydrique . . . . .                   | Corrosif.<br>Libère sous l'effet de la chaleur des vapeurs nocives de bromure d'hydrogène.                                                                                                                                                    |



## ANNEXE IV



**SESSION DE 1993**

---

**concours interne  
de recrutement de professeurs certifiés  
et concours d'accès à l'échelle de rémunération**

---

**section : physique et chimie**

composition de physique

**section : physique  
et électricité appliquée****Durée : 4 heures**

*Calculatrice de poche – y compris calculatrice programmable et alphanumérique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*

*Aucun document n'est autorisé.*

L'épreuve comporte quatre parties indépendantes :

- A. – OPTIQUE GÉOMÉTRIQUE
- B. – THERMODYNAMIQUE
- C. – OSCILLATIONS MÉCANIQUES
- D. – OSCILLATIONS ÉLECTRIQUES.

Il est conseillé aux candidats de répartir leur temps de travail à raison de :

- A : 0 h 45 min
- B : 1 heure
- C : 0 h 45 min
- D : 1 h 30 min

Il sera accordé une importance significative aux qualités d'expression ainsi qu'à la présentation de la copie.

**AVERTISSEMENT**

*Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les initiatives qu'il est amené à prendre de ce fait.*

## PARTIE A. — OPTIQUE GÉOMÉTRIQUE

### Utilisations d'une loupe

Une loupe de philatéliste est assimilable à une lentille mince convergente de distance focale  $f$ .

#### 1. Utilisation normale de la loupe.

L'utilisateur est jeune et possède une vue « normale » c'est-à-dire qu'il voit à l'infini sans accommoder (œil au repos) et jusqu'à la distance minimale  $D_m$  en accommodant au maximum.

On définit le grossissement personnel de cette loupe pour cet utilisateur par le rapport d'angles  $G_u = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$  avec :

$\alpha_2$  = angle sous lequel est vue l'image de l'objet observé au travers de la loupe (on suppose l'œil placé directement derrière la loupe) ;

$\alpha_1$  = angle sous lequel est vu l'objet à l'œil nu à la distance  $D_m$ .

1.1. Calculer  $G_u$  si l'observateur observe à travers la loupe sans accommoder.

1.2. Calculer  $G'_u$  si l'observateur observe en accommodant au maximum.

Faire dans ce dernier cas un schéma à l'échelle 1/1 avec un objet AB de 1 cm, perpendiculaire à l'axe optique (A appartenant à l'axe). Préciser les abscisses de l'objet et de l'image A' B' (on suppose que l'œil est collé contre la loupe !)

*Applications numériques :*  $f = 2,0$  cm ;  $D_m = 15$  cm.

#### 2. Utilisation par un observateur myope.

On considère un observateur jeune mais myope ; son intervalle de vision nette est maintenant [25 cm ; 9,4 cm] ; calculer le grossissement personnel  $G'_u$  pour ce myope en supposant qu'il observe avec la loupe sans accommoder (et sans lunettes !).

Comparer à  $G_u$ . Le résultat vous semble-t-il naturel ?

#### 3. Projection sur un écran.

On utilise cette loupe pour projeter l'image d'un timbre rectangulaire (fortement éclairé !) de dimensions  $a \times b$ . On obtient sur un écran une image de taille  $4a \times 4b$ . Calculer les positions de l'objet et de l'écran par rapport à la lentille. Contrôler par un schéma soigné.

*Application numérique :*  $a = 15$  mm ;  $b = 25$  mm.

#### 4. Réalisation d'une petite lunette astronomique.

On utilise enfin cette loupe pour observer non plus l'image d'un objet concret tel qu'un timbre mais l'image réelle d'un objet éloigné donnée par une lentille de focale  $f_0 = 50$  cm (objectif).

La taille de l'objet éloigné est mesurée par l'angle  $\alpha_0$  sous lequel il est vu à l'œil nu.

4.1. Préciser le grossissement global de cette lunette dans les conditions du paragraphe 1.1.

4.2. L'image définitive est-elle droite ou renversée ?

4.3. Donner la distance qui doit alors séparer les deux lentilles minces.

## PARTIE B. — THERMODYNAMIQUE

## Étude d'un autocuiseur

Les données numériques aux diverses parties sont rassemblées ci-dessous :

Caractéristiques de l'ambiant : température  $T_0 = 20\text{ °C} = 293\text{ K}$  ;  
pression  $P_0 = 1,013 \cdot 10^5\text{ Pa} = 1,013\text{ bar}$ .

Caractéristiques de l'eau : capacité thermique massique du liquide (chaleur massique du liquide)  
 $c = 4\,180\text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Extrait des tables des phases liquide et vapeur d'eau en équilibre :

| Pression<br>(bar) | Température<br>(°C) | Volume massique<br>( $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ) |        | Chaleur latente<br>de vaporisation<br>( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) |
|-------------------|---------------------|----------------------------------------------------------|--------|----------------------------------------------------------------------------|
|                   |                     | liquide                                                  | vapeur |                                                                            |
| 0,0234            | 20                  | 0,001002                                                 | 57,840 | 2453                                                                       |
| 1,0131            | 100                 | 0,001043                                                 | 1,673  | 2257                                                                       |
| 1,2079            | 105                 | 0,001047                                                 | 1,419  | 2243                                                                       |
| 1,4326            | 110                 | 0,001051                                                 | 1,210  | 2230                                                                       |
| 1,6905            | 115                 | 0,001056                                                 | 1,036  | 2215                                                                       |

Caractéristiques du récipient : cylindre d'acier inoxydable de masse  $m = 4,2\text{ kg}$  (couvercle compris)  
et de capacité thermique massique  $c_r = 460\text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

dimensions intérieures : diamètre  $D = 28\text{ cm}$  ;  
hauteur  $h = 16\text{ cm}$ .

Conditions initiales :

On met 1,0 litre d'eau dans l'autocuiseur, à la température ambiante. On ferme le couvercle muni de sa soupape. À la date  $t = 0$  on commence à chauffer à l'aide d'une plaque électrique fournissant une puissance effective  $\mathcal{P} = 2,0\text{ kW}$  au système.

### 1. Durée du chauffage.

1.1. Considérons les hypothèses simplistes suivantes :

- l'air surmontant l'eau est sec, on néglige toute formation de vapeur ;
- la température  $T$  de l'ensemble eau + air + récipient est uniforme, exprimée en degrés Celsius ;
- on néglige toute perte thermique entre le récipient et l'ambiant ;
- on néglige la chaleur nécessaire au chauffage de l'air.

Calculer le temps  $t$  au bout duquel l'ensemble atteindra la température de  $100\text{ °C}$ .

1.2. On tient compte des pertes par convection entre le récipient et l'extérieur. La puissance perdue  $P'$  est supposée proportionnelle à l'écart de température entre le système et l'ambiant. Soit :

$$P' = K (T - T_0) \quad \text{avec} \quad K = 4,0\text{ W} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Les autres hypothèses restant inchangées, reprendre le calcul du temps de chauffage de  $20\text{ °C}$  à  $100\text{ °C}$ .

1.3. Pensez-vous qu'il soit réaliste de négliger la formation de vapeur d'eau avant que l'on ait atteint la température de  $100\text{ °C}$  ? (Réponse qualitative brève).

## 2. Étude du régime établi.

On considère que la pression à l'intérieur de l'autocuiseur a atteint la valeur de régime  $P = 1,69$  bar. À ce moment, l'air a entièrement été chassé, la phase vapeur interne est entièrement constituée de vapeur d'eau en équilibre avec le liquide. On continue à chauffer avec une puissance de 2,0 kW. La soupape s'est mise en rotation rapide, laissant s'échapper un jet caractéristique.

En vous aidant des données numériques rassemblées en début d'énoncé, répondre aux questions suivantes :

- 2.1. Quelle est la température qui règne à l'intérieur de l'autocuiseur ?
- 2.2. Quelle masse de vapeur surmonte l'eau liquide (on suppose que la masse de liquide reste sensiblement égale à un kg : on est au début de cette phase) ?
- 2.3. Avec quel débit (mesuré en grammes par seconde) l'eau s'échappe-t-elle par la soupape ?
- 2.4. Sous quel état physique se présente le jet observé : vapeur, eau liquide ou mélange des deux ?  
Quelle est sa température ?

(Les réponses appellent des raisonnements clairs plutôt que de longs calculs).

## 3. Retour à la température ambiante.

On arrête le chauffage, la soupape se referme hermétiquement dès que la pression intérieure est inférieure à 1,69 bar. On laisse revenir le système à la température ambiante de 20 °C.

Expliquer pourquoi le couvercle semble alors « collé » au récipient.

Calculer la force qu'il faudrait exercer sur le couvercle pour arriver à le décoller.

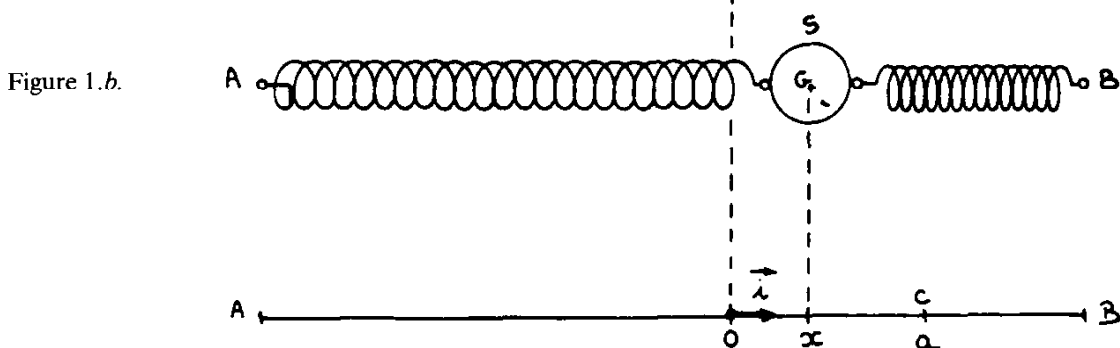
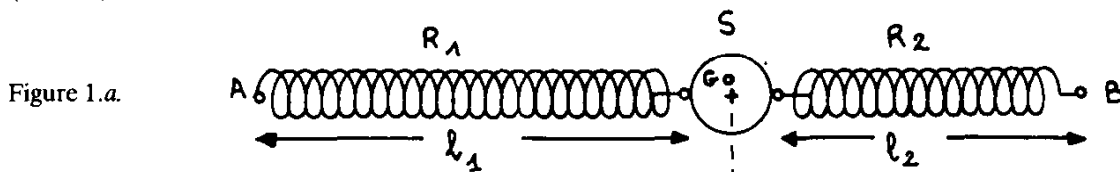
Pourquoi est-il beaucoup plus simple d'ouvrir alors la soupape ?

# PARTIE C. — OSCILLATIONS MÉCANIQUES

On étudie le mouvement d'oscillation d'un mobile autoporteur S, de masse  $m$  sur une table horizontale. Il est maintenu entre deux ressorts à réponses linéaires  $R_1$  et  $R_2$ , tendus entre deux points fixes A et B.

$R_1$  et  $R_2$  ont même longueur à vide  $l_0$  et leur masse est négligeable devant celle du mobile. Leurs constantes de raideur sont respectivement  $k_1$  et  $k_2$ .

Dans la position d'équilibre du système, les longueurs des ressorts sont  $l_1$  et  $l_2$ , telles que  $l_1 + l_2 = L$  (fig. 1.a.)



1. Dans cette partie on néglige tout frottement.

1.1. L'étude sera faite dans le référentiel terrestre considéré comme galiléen. Que signifie cette condition d'étude ?

1.2. Faire le bilan des forces appliquées sur S lorsque le système est en équilibre. En déduire les expressions de  $l_1$  et  $l_2$  en fonction de  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $l_0$  et  $L$ .

*Applications numériques :*  $k_1 = 40 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  ;  $k_2 = 85 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  ;  $l_0 = 30 \text{ cm}$  ;  $L = 80 \text{ cm}$ .

Calculer  $l_1$  et  $l_2$ .

1.3. Pour la suite du problème on posera  $k = k_1 + k_2$ .

On écarte S de sa position d'équilibre de telle sorte que son centre d'inertie G se déplace dans la direction AB vers B de  $OC = a$ .

On l'abandonne alors sans vitesse initiale. La position de G, à une date  $t$ , est repérée par son abscisse  $x(t)$  [fig 1.b.].

a. On suppose que  $R_2$  reste toujours tendu, montrer que  $R_1$  restera également toujours tendu.

b. Établir l'équation différentielle dont  $x(t)$  est solution. Montrer que le système constitue un oscillateur harmonique dont on exprimera la période  $T_0$ .

*Applications numériques :*  $a = 6,0 \text{ cm}$  ;  $m = 625 \text{ g}$ .

Calculer  $T_0$  et donner l'expression numérique de  $x(t)$ .

c. Avec les valeurs numériques précédemment adoptées, donner les expressions de l'énergie potentielle élastique  $E_p(x)$ , de l'énergie mécanique totale  $E(x)$  et de l'énergie cinétique  $E_c(x)$ .

d. Représenter sur un même graphique l'allure de  $E_p(x)$ ,  $E_c(x)$  et  $E(x)$ .

Quelques points particuliers suffiront pour déterminer ces courbes.

2. En fait, il existe entre S et la table un frottement de type visqueux. La force de frottement est de la forme :

$$\vec{f} = -\mu \vec{v}$$

où  $\mu$  est une constante appelée coefficient de frottement et  $\vec{v}$  est le vecteur vitesse de S.

- 2.1. Établir l'équation différentielle dont  $x(t)$  est solution.

On posera :  $\omega_0^2 = k/m$  et  $h = \mu/(2m)$ .

- 2.2. Montrer que lorsque  $\mu$  est inférieur à la valeur  $\mu_0 = 2\sqrt{k \cdot m}$ , le mouvement est oscillatoire amorti.

- 2.3. Quelle est l'énergie dissipée par le frottement durant la durée totale du mouvement ?

## PARTIE D. — OSCILLATIONS ÉLECTRIQUES

On étudie le circuit de la figure 2.

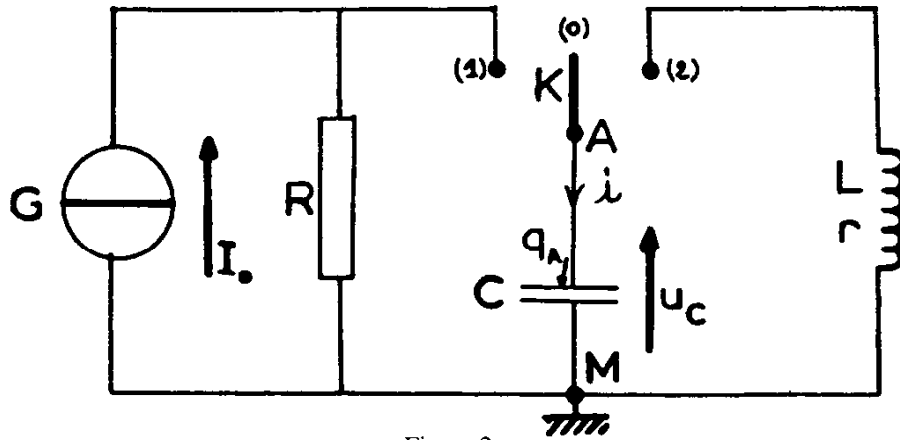


Figure 2

$R$  est la résistance d'un conducteur ohmique ;  
 $L$  est l'inductance d'une bobine dont la résistance est  $r$  ;  
 $C$  est la capacité d'un condensateur parfait ;  
 $G$  est une source de courant idéale ;  
 $K$  est un commutateur à double voie.

Initialement  $K$  est en position (0). Le condensateur est chargé sous la tension initiale :  $u_c = u_0$  et la charge de l'armature  $A$  vaut  $q_0 > 0$ .

### 1. Étude préalable de la charge du condensateur.

À la date  $t = 0$ , on positionne  $K$  en (1).

1.1. L'ensemble  $(G, R)$  constitue une source de courant réelle (représentation dite de Norton). Donner la relation  $i(u_c)$  pour un tel générateur.

1.2. Établir l'équation différentielle qui régit l'évolution de  $u_c(t)$ .

1.3. Vérifier que sa solution est de la forme :  $u_c(t) = RI_0 + (u_0 - RI_0) \exp(-t/\tau)$ .

1.4. La constante  $\tau$  est appelée constante de temps du circuit. Donner l'expression de  $\tau$  et justifier son nom.

*Applications numériques :*  $I_0 = 0,10 \text{ mA}$  ;  $u_0 = 3,0 \text{ V}$  ;  $C = 310 \text{ nF}$  ;  $R = 100 \text{ k}\Omega$ .

Calculer  $\tau$  et  $u_c(\tau)$ .

1.5. Donner l'allure de la courbe  $u_c(t)$ .

1.6. Quelle aurait été la loi d'évolution  $u_c(t)$  si à l'instant du basculement du commutateur  $K$ , la résistance  $R$  avait été placée en série avec la source  $G$  ? (Conditions initiales inchangées).

### 2. Décharge du condensateur dans la bobine.

Lorsque le régime permanent est établi (le condensateur a alors emmagasiné sa charge limite) on bascule  $K$  en (2).

On prend l'instant du basculement comme nouvelle origine des temps.

2.1. À la date  $t$ , on note  $q(t)$  la charge portée par l'armature  $A$ , et  $i(t)$  l'intensité du courant dans le circuit de décharge.

a. Exprimer l'énergie électromagnétique  $E_{\text{cm}}$  du circuit en fonction de  $q(t)$  et  $i(t)$ .

b. Justifier que  $E_{\text{cm}}$  diminue au cours du temps.

c. Exprimer la dérivée  $\frac{dE_{\text{cm}}}{dt}$ . En déduire l'équation différentielle qui régit l'évolution de  $i(t)$ .



2.2. On pose  $\omega_0^2 = \frac{1}{LC}$  et  $Q_0 = \frac{L\omega_0}{r} = \frac{1}{rC\omega_0}$ .

$\omega_0$  est la pulsation propre du circuit oscillant ;

$Q_0$  est le facteur de qualité du circuit.

a. Exprimer l'équation différentielle en  $i(t)$  en fonction de  $\omega_0$  et  $Q_0$ .

b. En déduire :

- la condition sur la valeur de  $Q_0$  pour obtenir des oscillations amorties ;
- l'expression de la pseudo-période  $T$  en fonction de  $\omega_0$  et  $Q_0$ .

Applications numériques :  $C = 310 \text{ nF}$  ;  $L = 50 \text{ mH}$  ;  $r = 100 \Omega$ .

Montrer que ces valeurs permettent d'obtenir des oscillations pseudo-périodiques. Calculer la pseudo-période  $T$  et la comparer à  $T_0$ . Conclure.

### 3. Étude d'un dispositif d'entretien des oscillations.

Pour obtenir des oscillations quasi-sinusoïdales à l'aide de la bobine et du condensateur précédents, on réalise le montage de la figure 3.

Le dipôle actif D est obtenu à partir d'un amplificateur opérationnel idéalisé (AO).

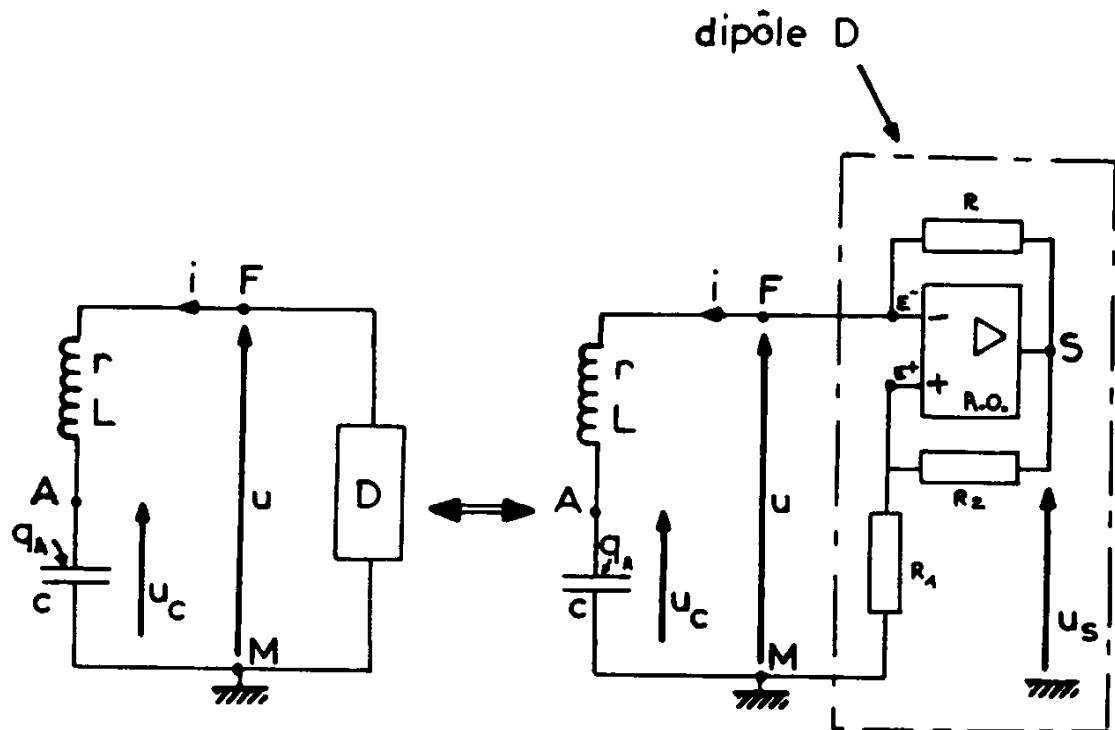


Figure 3

Les circuits d'alimentation de l'amplificateur opérationnel ne sont pas représentés.

On appelle :  $e^+$  et  $e^-$  les potentiels des entrées  $E^+$  et  $E^-$  ;

$V_d = (e^+ - e^-)$  la tension différentielle d'entrée.

On admettra que les intensités  $i^+$  et  $i^-$  des courants d'entrée sont toujours nulles et que tant que l'amplificateur opérationnel n'est pas saturé en tension ( $-V_{\text{sat}} < u_s < +V_{\text{sat}}$ ), la tension  $V_d$  est nulle.

On suppose par ailleurs que la seule non-linéarité susceptible d'affecter le comportement de l'amplificateur opérationnel est la saturation en tension ( $V_{\text{sat}}$  désigne la tension de saturation de l'amplificateur).

3.1. On se place dans l'hypothèse  $|u_s| < V_{\text{sat}}$ .

- Exprimer en fonction de  $V_{\text{sat}}$ ,  $R$ ,  $R_1$  et  $R_2$  les valeurs extrêmes de  $i$  correspondant à ce fonctionnement linéaire de l'amplificateur opérationnel.
- Montrer que le dipôle D est caractérisé par la relation  $u = R_0 i$ . Exprimer  $R_0$  et expliquer le rôle joué par le dispositif, vu des points F et M.
- En raisonnant sur l'énergie du système oscillant, expliquer pourquoi le dipôle actif D peut permettre l'amorçage et l'amplification d'oscillations initiales dues au « bruit » des composants. À quelle condition ?
- Établir l'équation différentielle qui régit l'évolution de  $i(t)$ . On posera :

$$\alpha = \frac{(r - R_0)}{2L} \quad \text{et} \quad \omega_0^2 = \frac{1}{(LC)}.$$

La résolution de l'équation n'est pas demandée. Retrouver toutefois qualitativement la condition pour que la solution de l'équation différentielle soit « divergente ».

3.2. On suppose la condition précédente réalisée (avec  $|\alpha| \ll \omega_0$ ).

- Montrer que l'amplificateur opérationnel atteint nécessairement la saturation en tension.
- Montrer que pour  $|u_s| = V_{\text{sat}}$ ,  $i(t)$  satisfait à une nouvelle équation différentielle que l'on précisera.

3.3.

- Expliquer qualitativement pourquoi des oscillations permanentes peuvent s'établir.
- Dans quel cas ces oscillations sont-elles quasi-sinusoidales ?
- Montrer que le fonctionnement de l'oscillateur peut être considéré comme globalement réglé par une équation différentielle *non linéaire* de la forme :

$$\frac{d^2 i}{dt^2} + 2 A(i) \frac{di}{dt} + \omega_0^2 i = 0$$

où  $A(i)$  est une fonction en créneau que l'on précisera.

3.4. Un enregistrement de la phase d'amorçage et de la phase d'entretien des oscillations a été réalisé à partir du montage de la figure 4. (Pour les tensions de saturation de l'amplificateur opérationnel on prendra les valeurs  $V_{\text{sat}} = \pm 13 \text{ V}$ ).

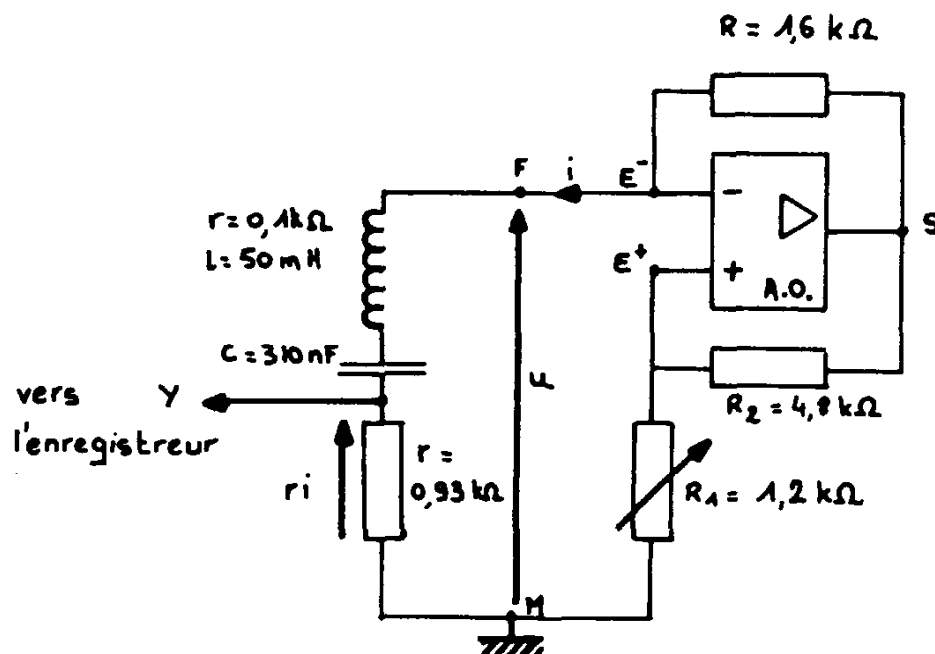


Figure 4

- À partir de cet enregistrement (fig. 5), déterminer la valeur maximale  $i_0$  dans la phase d'entretien des oscillations.
- Calculer la valeur limite de l'intensité  $i(t)$  du courant pour rester dans la zone de fonctionnement linéaire de l'amplificateur opérationnel et comparer cette valeur à  $i_0$ . Comment peut-on expliquer que ces valeurs soient légèrement différentes ?
- Déterminer à l'aide de l'enregistrement la période des oscillations. Vérifier qu'elle correspond à la période propre du dipôle ( $r, L, C$ ).
- Le dipôle actif D fournit de l'énergie dissipée dans le circuit oscillant. D'où provient cette énergie ?

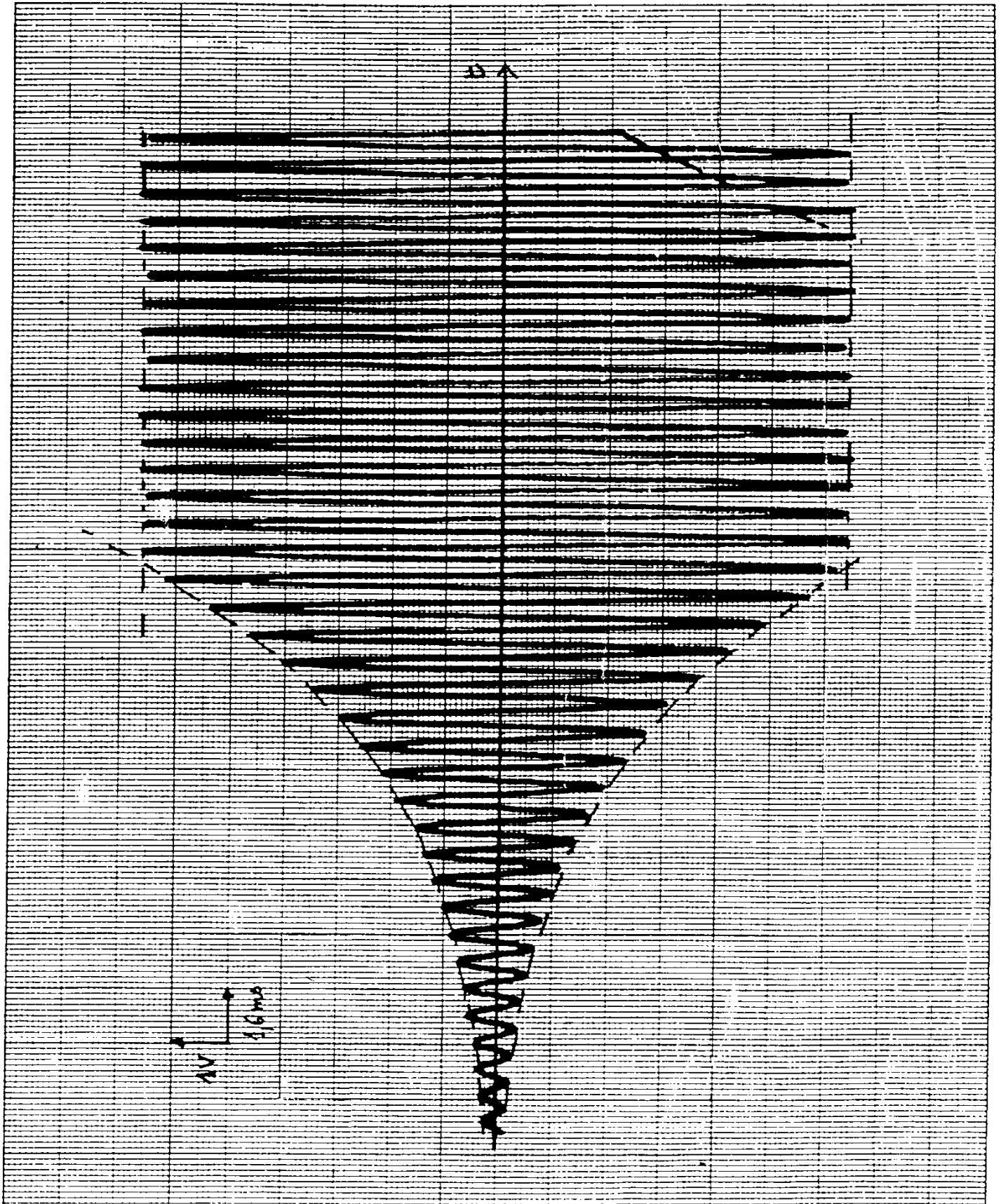


Figure 5

**SESSION DE 1993**

**concours interne  
de recrutement de professeurs certifiés  
et concours d'accès à l'échelle de rémunération**

**section : physique  
et électricité appliquée**

composition d'électricité appliquée

**Durée : 4 heures**

*Calculatrice électronique de poche — y compris calculatrice programmable et alphanumérique — à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.  
Aucun document n'est autorisé.*

**Avertissement aux candidats**

Les deux parties de l'épreuve sont totalement indépendantes ; elles seront notées sur le même nombre de points.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les initiatives qu'il est amené à prendre de ce fait.

## Première Partie

### Electronique : étude d'un détecteur de présence

Le montage étudié comporte une diode électroluminescente DEL1 qui émet un faisceau lumineux, et une photodiode PhD qui reçoit le flux lumineux correspondant. Il sert à détecter la présence d'une pièce lorsque celle-ci passe entre ces deux éléments, ce qui doit entraîner l'allumage de la diode électroluminescente DEL2.

Les amplificateurs opérationnels utilisés dans le montage sont de type TI 081 et sont alimentés sous les tensions  $+V_{cc}$  et  $-V_{cc}$ , avec  $V_{cc} = 12\text{ V}$ . Ils seront considérés comme parfaits.

#### 1. Etude d'une première version du détecteur ( fig. 1)

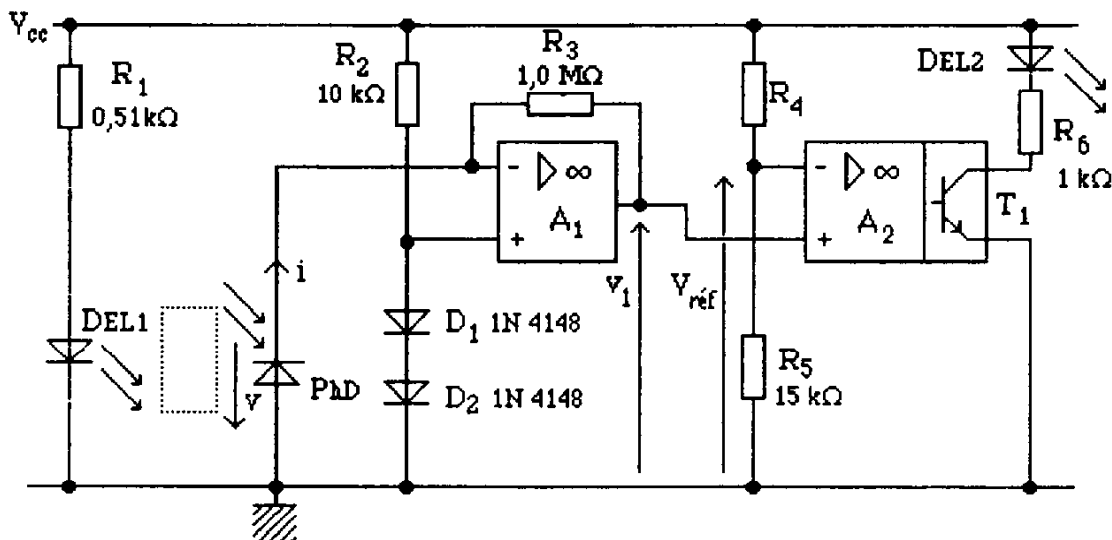


Figure 1

##### 1.1. Polarisation de la diode électroluminescente DEL1

Justifier la valeur proposée pour la résistance  $R_1$  ( $R_1 = 0,51\text{ k}\Omega$  à 5% près) sachant que l'intensité du courant qui traverse DEL1 doit être proche de 20 mA et que, dans ces conditions, la tension à ses bornes est égale à 2,0 V.

##### 1.2. Polarisation de la photodiode PhD

L'amplificateur opérationnel fonctionne en régime linéaire. Calculer la valeur de sa tension d'entrée  $e^+$  sachant que, dans les conditions du montage, la tension aux bornes d'une diode 1N 4148 est égale à 0,65 V. En déduire celle de  $e^-$  et tracer, sur le graphe  $i = f(v)$  de la feuille annexe (à rendre avec la copie), comportant le réseau de courbes de la photodiode PhD, la droite de polarisation de cet élément.

##### 1.3. Tension de sortie de $A_1$ quand le montage fonctionne dans l'obscurité ( $R_3 = 1,0\text{ M}\Omega$ )

Déterminer les valeurs  $v_{1\min}$  et  $v_{1\max}$  prises par la tension de sortie  $v_1$  de l'amplificateur  $A_1$

- en présence de pièce : PhD ne reçoit aucun flux lumineux;
- en absence de pièce : PhD est alors soumise à un éclairage de 500 lux dû à DEL1.

##### 1.4. Etude du comparateur $A_2$

Le comparateur  $A_2$  qui commande la diode électroluminescente DEL2 par l'intermédiaire du transistor  $T_1$ , peut se trouver dans deux états de fonctionnement :

- état 1 : tension différentielle d'entrée ( $e^+ - e^-$ ) positive  $\Rightarrow T_1$  bloqué;

- état 2 : tension différentielle d'entrée ( $e^+ - e^-$ ) négative  $\Rightarrow T_1$  saturé.

On donne à la résistance  $R_4$  la valeur nécessaire pour créer une tension de référence  $V_{\text{réf}}$  qui soit la valeur médiane de l'intervalle ( $v_{1\text{min}}$ ,  $v_{1\text{max}}$ ). Calculer  $R_4$  avec  $R_5 = 15 \text{ k}\Omega$ .

Quel est l'état (allumée ou éteinte) de  $D_{\text{EL}2}$

- en présence de pièce ?

- en absence de pièce ?

### 1.5. Tension de sortie de $A_1$ quand le montage fonctionne en pleine lumière

Quand le montage fonctionne en pleine lumière, la photodiode  $\text{PhD}$  reçoit un flux lumineux supplémentaire constant de 600 lux, dû à la lumière ambiante.

Déterminer les valeurs  $v'_{1\text{min}}$  et  $v'_{1\text{max}}$  prises par  $v_1$  en présence et en absence de pièce.

### 1.6. Fiabilité de l'information fournie par le détecteur

Existe-t-il une tension de référence  $V_{\text{réf}}$  unique permettant un fonctionnement fiable du détecteur quand celui-ci fonctionne avec des éclairages ambiants, allant de l'obscurité ( $v_1$  prend alors les valeurs  $v_{1\text{min}}$  ou  $v_{1\text{max}}$ ) à la pleine lumière ( $v_1$  prend alors les valeurs  $v'_{1\text{min}}$  ou  $v'_{1\text{max}}$ ) ?  
Conclure.

## 2. Etude d'une deuxième version du détecteur

Des améliorations sont apportées à la première version :

- la diode  $\text{DEL}1$  est alimentée par un courant périodique commandé par un oscillateur (fig. 2) comportant deux portes inverseuses.

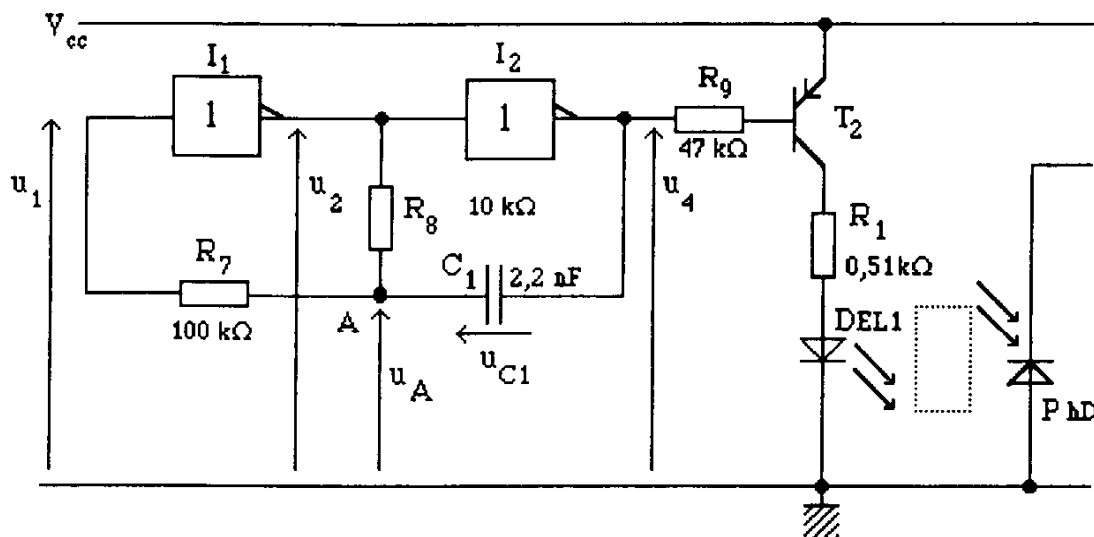


Figure 2

- entre l'amplificateur  $A_1$  et le comparateur (fig.1), on insère un filtre actif suivi d'un détecteur de crête (fig.3) : c'est désormais la tension  $v_3$  qui est appliquée à l'entrée + du comparateur  $A_2$ .

Dans un premier temps, on étudie l'oscillateur et le filtre actif; ensuite, le fonctionnement du montage complet est abordé.

### 2.1. Etude de l'oscillateur

L'oscillateur comprend deux portes inverseuses de technologie CMOS, alimentées sous la tension  $V_{cc}$ , et les éléments passifs  $R_7$ ,  $R_8$  et  $C_1$ .

2.1.1. La résistance  $R_7$  n'est pas indispensable au fonctionnement du dispositif (l'entrée de la porte inverseuse  $I_1$  pourrait être reliée directement au point A), cependant son absence modifierait fortement la forme de la tension  $u_A(t)$ . Sa valeur n'est pas critique et, pourvu qu'elle soit plus élevée que  $R_8$ , elle n'intervient pratiquement pas dans la période de l'oscillateur. Préciser son rôle.

2.1.2. Quel est le modèle (entrée, sortie, caractéristique de transfert) habituellement choisi pour décrire les portes inverseuses CMOS ?

2.1.3. En négligeant le courant qui passe dans  $R_7$ , et en choisissant un état pendant lequel la tension de sortie  $u_4$  de l'inverseur  $I_2$  est nulle, établir l'équation différentielle à laquelle satisfait la tension  $u_{C1}(t)$  qu'on pourra noter  $u(t)$ .

2.1.4. Lors des changements d'état des inverseurs, considérés comme instantanés, décrire et expliquer le comportement de la tension  $u_{C1}(t)$ .

2.1.5. Tracer en concordance, sur une période, l'allure des tensions  $u_4(t)$ ,  $u_A(t)$  et  $u_2(t)$ .

2.1.6. Donner, en la justifiant, mais sans effectuer nécessairement le calcul complet, une expression approchée de la période  $T$  de l'oscillateur. Pour la suite, on prendra  $T = 50 \mu s$ .

2.2. Etude du filtre actif en régime sinusoïdal permanent.

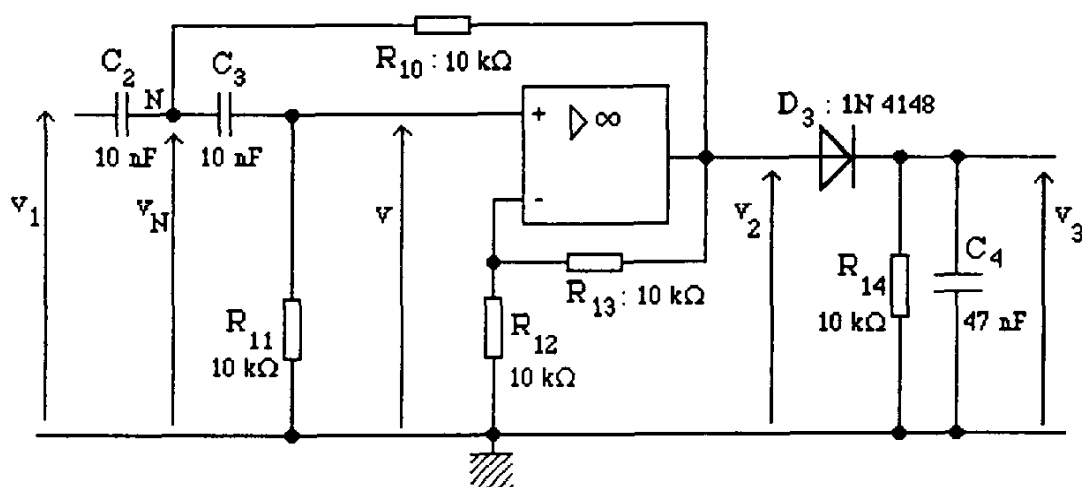


Figure 3

Pour connaître la réponse en fréquence du filtre dessiné sur la figure 3, on suppose que la tension d'entrée  $v_1$  est sinusoïdale de fréquence  $f$  et de pulsation  $\omega$ , et on désigne par  $\underline{V}_1$ ,  $\underline{V}_N$ ,  $\underline{V}$  et  $\underline{V}_2$  les grandeurs complexes associées respectivement aux fonctions sinusoïdales  $v_1(t)$ ,  $v_N(t)$ ,  $v(t)$  et  $v_2(t)$ .

2.2.1. Calculer le coefficient d'amplification  $\frac{\underline{V}_2}{\underline{V}}$ .

2.2.2. On pose  $R_{10} = R_{11} = R = 10 \text{ k}\Omega$ ;  $C_2 = C_3 = C = 10 \text{ nF}$  et  $x = RC\omega$ .

Exprimer les rapports  $\frac{\underline{V}_N}{\underline{V}}$  et  $\frac{\underline{V}}{\underline{V}_1}$  en fonction de la variable  $x$ .

2.2.3. Etablir l'expression de la transmittance  $\underline{T}(j\omega) = \frac{\underline{V}_2}{\underline{V}_1}$  et la mettre sous la forme :

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

2.2.4. Calculer les valeurs des grandeurs caractéristiques du filtre :  $T_0$ ,  $\omega_0$  et  $m$  ; calculer la valeur de  $T$  (module de  $\underline{T}$ ) pour la fréquence  $f_0$  correspondant à la pulsation  $\omega_0$  et pour  $f = f_0 \sqrt{2}$ , fréquence pour laquelle  $T$  prend sa valeur maximale.

Préciser la valeur de  $T$  pour  $f = 0$  et pour  $f \geq 20$  kHz soit  $f \gg f_0$ .

2.2.5. Tracer l'allure du graphe de  $T(f)$  et en déduire la fonction réalisée par le filtre.

Tracer le diagramme asymptotique (diagramme de Bode) du gain  $G(f) = 20 \log T$ .

2.3. Rôle de l'oscillateur dans le détecteur de présence :

Le signal de sortie  $u_4$  de l'oscillateur (fig. 2) commande le fonctionnement du transistor  $T_2$ .

2.3.1. Après avoir rappelé la condition à réaliser pour saturer un transistor, et sachant que la valeur minimale du coefficient  $\beta$  d'amplification en courant de  $T_2$  est égale à 100, vérifier que la résistance  $R_9$  est correctement choisie.

2.3.2. Comment varie le flux lumineux créé par la diode DEL1 ?

2.3.3. Quelle est, en l'absence de pièce, et selon que le montage est placé dans l'obscurité ou fonctionne en pleine lumière, la forme de la tension de sortie  $v_1(t)$  de l'amplificateur  $A_1$  ?

2.3.4. Répondre aux mêmes questions en supposant qu'une pièce est placée entre la diode électroluminescente DEL1 et la photodiode  $PhD$ .

2.4. Rôle du filtre actif

2.4.1. Le signal  $v_1$  de la figure 1, modifiée selon la figure 2, est appliqué à l'entrée du filtre de la figure 3. Caractériser la forme de la tension de sortie  $v_2(t)$  du filtre, en l'absence de pièce :

- quand le montage est placé dans l'obscurité,
- quand il fonctionne en pleine lumière.

2.4.2. Répondre aux mêmes questions en supposant qu'une pièce est présente.

2.5. Montrer que la tension de sortie  $v_3(t)$  du détecteur de crête prend en l'absence de pièce, une valeur pratiquement constante, notée  $V_{3\max}$  que l'on déterminera. Calculer de même la valeur  $V_{3\min}$  de  $v_3$  en présence de pièce.

Déterminer la valeur à donner à  $R_4$  ( $R_5$  conservant la valeur de 15 k $\Omega$ ) pour que la tension de référence  $V_{\text{réf}}$  du comparateur  $A_2$  soit la valeur médiane de l'intervalle ( $V_{3\min}$ ,  $V_{3\max}$ ).

2.6. Conclusion

Avec cette deuxième version du détecteur de présence, l'information fournie par la diode DEL2 est-elle fiable ?

## Deuxième partie

Cette partie est centrée sur la résolution d'un exercice du niveau de la classe terminale F3 (l'exercice est rédigé en caractères standard). Des questions relatives à la situation physique sous-jacente y ont été ajoutées : elles sont présentées en italique et appellent des réponses brièvement mais dûment justifiées. Les candidats doivent répondre à l'ensemble des questions.

L'exercice porte sur une machine à courant continu alimentée par un hacheur à partir d'un réseau continu fixe.

Dans tout l'exercice, l'excitation de la machine, réalisée à l'aide d'aimants permanents, est constante, et la charge entraînée présente un couple résistant constant de moment  $T_c$ .



Dans ces conditions, la f.é.m.  $E$ , exprimée en volts est proportionnelle à la vitesse angulaire de rotation  $\Omega$ , exprimée en radians par seconde, et s'écrit :  $E = K_e \Omega$ , avec  $K_e = 0,613 \text{ V.s.rad}^{-1}$ .

Le constructeur indique pour cette machine les caractéristiques suivantes :

- tension nominale :  $U_n = 200 \text{ V}$  ;
- intensité du courant nominal :  $I_n = 15 \text{ A}$  ;
- résistance de l'induit :  $R_a = 0,50 \Omega$ .

1.1. L'expression  $E = K_e \Omega$  traduit l'invariance d'une grandeur physique; quelle est cette grandeur ?

Suffit-il que l'excitation d'une machine à courant continu soit constante pour que, en charge, sa f.é.m. soit de la forme  $E = K_e \Omega$  ? Pourquoi ? Par quel dispositif peut-on toutefois obtenir ce résultat ?

Dans le cas d'une excitation par des aimants permanents, même sans dispositif particulier, l'expression  $E = K_e \Omega$  est, en général, justifiée avec une bonne approximation : pourquoi ?

1.2.  $I$  étant l'intensité du courant dans l'induit, montrer que le moment  $T_e$  du couple électromagnétique du moteur s'écrit :  $T_e = K_e I$ .

1.3. Déterminer, pour le point nominal de fonctionnement en moteur :

- la vitesse de rotation  $n_n$  (en tr / min);
- le moment  $T_u$  du couple utile du moteur, sachant que l'on néglige les pertes dans le fer et les pertes mécaniques.

1.4. En général, les pertes dans le fer contribuent à rendre le couple utile d'un moteur inférieur à son couple électromagnétique. Par quel(s) mécanisme(s) physique(s) ? A excitation constante, cette diminution de couple dépend-elle ou non de la fréquence de rotation du moteur ?

1.5. Avec les approximations de la question 1.3, sous quelles tensions respectives doit-on alimenter le moteur fonctionnant à vide pour obtenir les vitesses de rotation  $n_1 = 1000 \text{ tr / min}$  et  $n_2 = 3000 \text{ tr / min}$  ?

2. Soit le montage de la figure 4 où  $U_r$  est une tension continue constante :  $U_r = 265 \text{ V}$ .

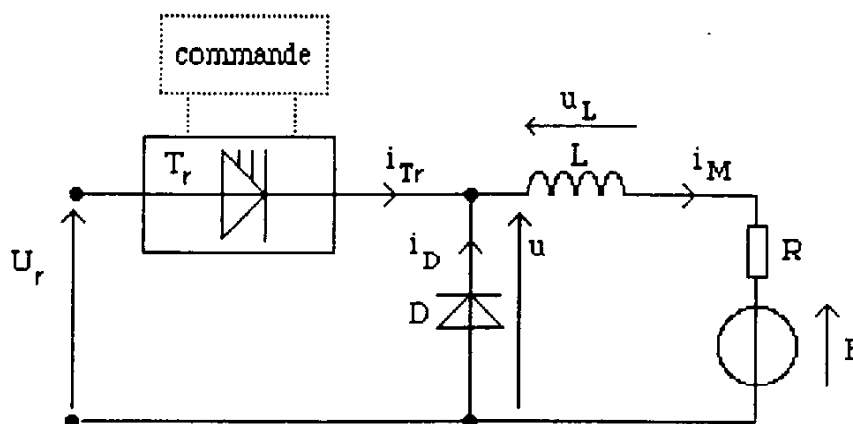


Figure 4

L'interrupteur unidirectionnel  $T_r$ , considéré comme parfait, est commandé périodiquement : pendant la période  $T$  débutant à l'instant 0, il est fermé pour  $0 < t < \alpha T$ , et ouvert pour  $\alpha T < t < T$ .

$L$  représente l'inductance globale de l'induit de la machine et d'une bobine de lissage;  $R$  représente la somme de la résistance de l'induit ( $R_a$ ) et de celle de la bobine ( $R_b = 0,80 \Omega$ ).

La diode  $D$  est également considérée comme idéale.

2.1. En électronique de puissance, comment réalise-t-on un interrupteur  $T_r$  commandable périodiquement ? Quels sont les défauts de tels interrupteurs ?

2.2. On suppose que le courant traversant le moteur est bien lissé et que son intensité  $i_M$  est sensiblement constante :  $i_M = 15 \text{ A}$ .

Pour chacun des deux intervalles de temps composant une période :

- dessiner un schéma équivalent au montage et ne comportant que des éléments conducteurs,
- préciser les valeurs de  $u$ ,  $i_{T_r}$  et  $i_D$ ,
- exprimer la tension  $u_L$  en fonction de  $U_r$ ,  $E$ ,  $R$  et  $i_M$ .

Exprimer la valeur moyenne  $U$  de  $u(t)$  en fonction de  $U_r$  et de  $\alpha$ .

2.3. Montrer que, dans le cas général, la valeur moyenne de la tension  $u_L$  aux bornes d'une inductance pure  $L$  parcourue par un courant périodique d'intensité  $i(t)$  est nulle.

2.4. On obtient le point nominal du moteur pour la valeur  $\alpha_n$  de  $\alpha$ .

Calculer  $\alpha_n$  en admettant que la valeur moyenne de la tension  $u_L$  est nulle.

Pour  $\alpha = \alpha_n$ , calculer les valeurs  $u_{L1}$  et  $u_{L2}$  prises par  $u_L$  au cours du temps.

Vérifier que la valeur moyenne  $\overline{u_L}$  de  $u_L$  est bien nulle.

2.5. Le moteur restant chargé, comme indiqué en début d'énoncé, on désire ramener sa vitesse à  $n_1 = 1000 \text{ tr / min}$ . Montrer que l'intensité moyenne  $\overline{i_M}$  reste constante.

Quelle valeur faut-il donner à  $\alpha$  pour obtenir  $n = n_1$  ?

2.6. D'une manière générale, au cours d'une séance d'essais consacrée à l'étude d'un moteur à courant continu à excitation indépendante et constante fonctionnant en régime permanent

- comment agit-on sur l'intensité du courant d'induit ?
- comment agit-on sur la fréquence de rotation  $n$  ?

2.7. Dans cette question, on tient compte de la variation de  $i_M(t)$  mais on fait l'approximation suivante : le terme variable  $R i_M(t)$  est remplacé par sa valeur moyenne  $R \overline{i_M}$ .

Le fonctionnement de la machine est tel que :

$$i_M = 15 \text{ A} ; L = 26,5 \text{ mH} ; T = 1,0 \text{ ms} ; \alpha = 0,80.$$

2.7.1. Ecrire l'équation différentielle régissant l'évolution de l'intensité  $i_M$  du courant dans le moteur quand l'interrupteur  $T_r$  est fermé. On note  $I_{\min}$  la valeur de  $i_M$  à l'instant  $t = 0$ , en déduire l'expression de  $i_M(t)$  pour  $0 < t < \alpha T$ .

2.7.2. Ecrire l'équation à laquelle satisfait  $i_M(t)$  pour  $\alpha T < t < T$ . On note  $I_{\max}$  la valeur de  $i_M$  pour  $t = \alpha T$ . En posant  $t' = t - \alpha T$ , écrire l'expression de  $i_M(t')$  pendant cet intervalle de temps.

Exprimer la variation de courant  $\Delta I = I_{\max} - I_{\min}$  en fonction de  $\alpha$ ,  $T$ ,  $U_r$  et  $L$  en régime permanent. Application numérique : calculer  $\Delta I$ .

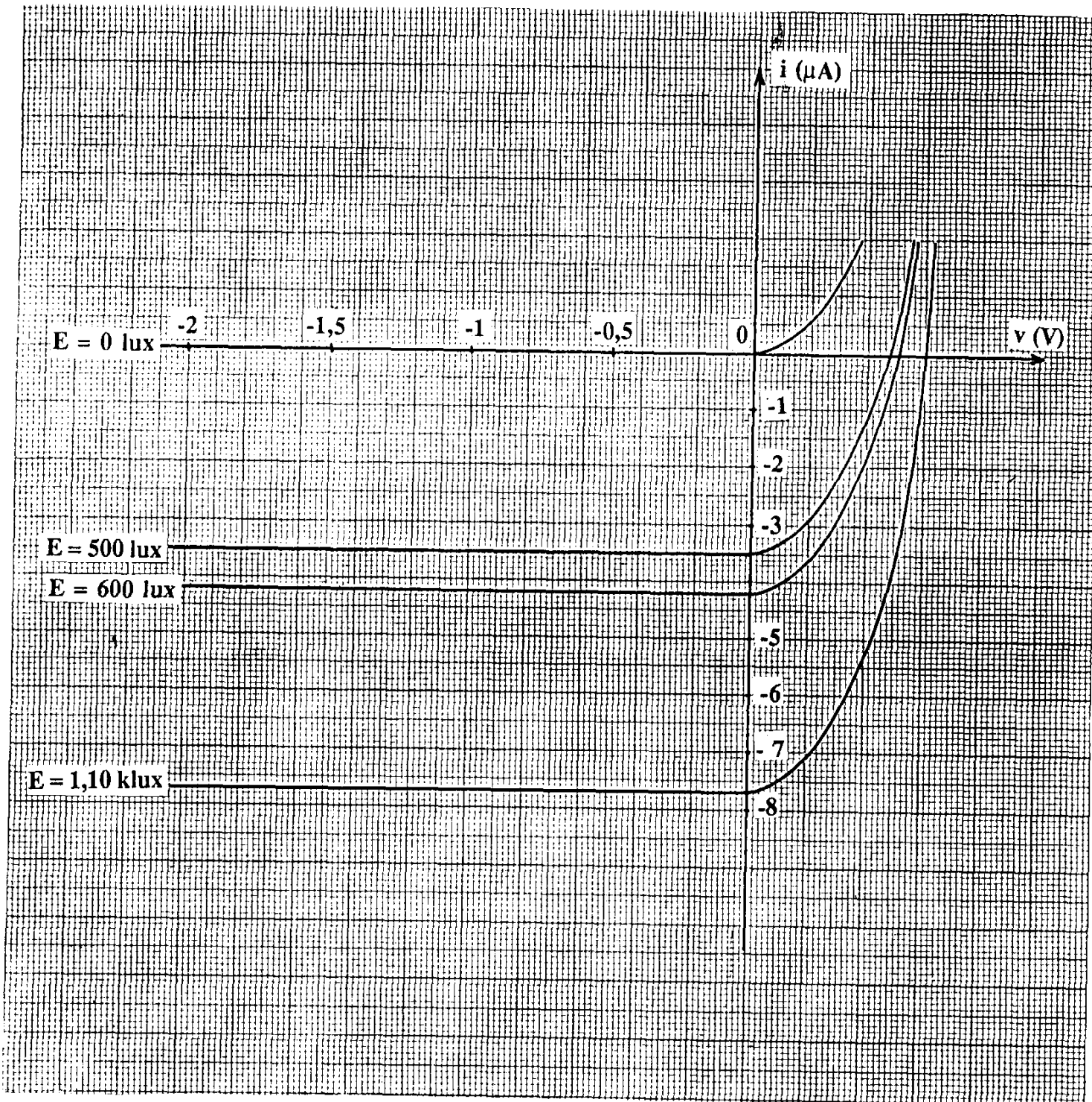
2.8. On se propose de résoudre la question précédente sans effectuer aucune approximation, avec les mêmes données numériques.

2.8.1. Ecrire et résoudre l'équation différentielle à laquelle satisfait  $i_M(t)$  pour  $0 < t < \alpha T$ . En déduire une première relation entre  $I_{\min}$  et  $I_{\max}$ .

2.8.2. Ecrire et résoudre l'équation différentielle à laquelle satisfait  $i_M(t)$  pour  $\alpha T < t < T$ . En déduire une deuxième relation entre  $I_{\min}$  et  $I_{\max}$ .

2.8.3. Calculer  $\Delta I' = I_{\max} - I_{\min}$ , comparer ce résultat à la valeur  $\Delta I$  précédemment trouvée et conclure.

feuille annexe, à rendre avec la copie



SESSION DE 1993

# concours interne de recrutement de professeurs agrégés et concours d'accès à l'échelle de rémunération

section : sciences physiques

composition sur la physique  
et le traitement automatisé de l'information

Durée : 5 heures

AUCUNE DOCUMENTATION N'EST AUTORISÉE

*Calculatrice électronique de poche — y compris calculatrice programmable et alphanumérique — à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*

*Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives personnelles qu'il est amené à prendre pour cela.*

## PLAN DU TEXTE

|                                                                                                                          | Pages |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Résumé d'un cours et étude d'exercices relatifs à une partie du programme des classes de Mathématiques Spéciales..... | 2     |
| 2. Travaux dirigés .....                                                                                                 | 4     |
| 3. Préparation de travaux pratiques.....                                                                                 | 7     |
| 4. Utilisation de l'informatique .....                                                                                   | 8     |
| 5. Étude de quelques montages.....                                                                                       | 9     |
| Annexe 1. Extrait du programme de physique des classes de Mathématiques Spéciales MM' PP'.                               |       |
| Annexe 2. Données numériques.                                                                                            |       |
| Annexe 3. Document de travail concernant la partie 4, « à rendre avec la copie ».                                        |       |

## Recommandations

Les candidats sont libres de choisir l'ordre dans lequel ils répondent aux questions (indiquer clairement sur la copie le numéro des questions traitées, en respectant la numérotation de l'énoncé).

Les différentes parties (1 à 5) peuvent être traitées indépendamment les unes des autres (il est cependant conseillé aux candidats de prendre connaissance de l'ensemble du sujet avant de commencer leur travail). Les résultats démontrés dans une partie peuvent être utilisés sans nouvelle démonstration dans la suite de la copie, en indiquant les renvois nécessaires.

## PARTIE I

### RÉSUMÉ D'UN COURS ET ÉTUDE D'EXERCICES RELATIFS À UNE PARTIE DU PROGRAMME DES CLASSES DE MATHÉMATIQUES SPÉCIALES

On aborde dans cette partie (questions 1.1. et 1.2.) le paragraphe intitulé « Optique géométrique » du programme de Mathématiques Spéciales. Ce programme est reproduit à l'annexe 1.

#### 1.1. Définitions et théorèmes.

Dans ce paragraphe, on demande de donner très succinctement les définitions et théorèmes relatifs à l'optique géométrique.

- 1.1.1. Définition de l'indice absolu  $n$  d'un milieu transparent linéaire, homogène et isotrope pour une radiation monochromatique.
- 1.1.2. Définition du chemin optique.
- 1.1.3. Énoncé du principe de Fermat.
- 1.1.4. Énoncé des lois de Snell-Descartes relatives à la réflexion et la réfraction.
- 1.1.5. Définition du stigmatisme.
- 1.1.6. Condition nécessaire de stigmatisme à partir du chemin optique.
- 1.1.7. Stigmatisme approché et conditions de Gauss pour les systèmes centrés.
- 1.1.8. Définitions des espaces objet et image.
  - Objets réel et virtuel.
  - Images réelle et virtuelle.

#### 1.2. Exercices.

On demande de rédiger de façon complète les exercices et questions proposés.

- 1.2.1. Démontrer les lois de Snell-Descartes relatives à la réfraction à partir du principe de Fermat.
- 1.2.2. On veut réaliser un formulaire d'optique paraxiale relatif aux lentilles minces placées dans un milieu d'indice égal à 1. Les formules seront démontrées à partir de constructions utilisant un ou plusieurs rayons et les propriétés des plans focaux, des foyers objet  $F$  et image  $F'$ , du centre optique  $O$  des lentilles.
  - On énoncera ces propriétés sans les démontrer ici.
  - On démontrera, en précisant les conventions d'orientation :
    - les relations de conjugaison de Newton de position et de grandissement transversal ;
    - les relations de conjugaison de Descartes de position et de grandissement transversal avec origine au centre optique  $O$ .

- 1.2.3. Déterminer le caractère réel ou virtuel de l'objet ou de l'image dans les cas suivants (le système optique considéré est écrit en italique) :
- l'écran lumineux du téléviseur observé par *l'œil* ;
  - l'image de l'écran du téléviseur donnée par *le verre de lunette* porté par un myope ;
  - l'image d'un monument dans *une paire de jumelles*.
- 1.2.4. Quelle doit être la hauteur minimale d'un miroir plan pour qu'une personne de 1,80 m se voie entièrement dans le miroir ? Comment le placer par rapport au sol ?
- 1.2.5. Donner sans démonstration la relation de conjugaison de position d'un dioptré plan.  
Une cuve contient de l'eau d'indice  $n = 1,33$  dont la surface libre est AB. Sur une même verticale OP se trouvent en O, à 1,20 m au-dessus de AB, l'œil O d'un observateur et en P, à 0,80 m au-dessous de AB, l'œil P d'un poisson.  
L'observateur et le poisson se voient-ils séparés par la même distance ?
- 1.2.6. Donner sans démonstration la relation de conjugaison de Descartes de position avec origine au sommet S des miroirs sphériques.  
Un rétroviseur est constitué par un miroir convexe limité par un cercle de 4 cm de rayon, sa distance focale est de 50 cm et son axe principal est horizontal. L'œil est sur cet axe, à 1 m du miroir.  
Calculer le rayon de la partie circulaire visible dans un plan perpendiculaire à l'axe, à 100 m du miroir.  
Comparer ce champ à celui d'un miroir plan de même contour que le miroir convexe précédent.
- 1.2.7. Inventer un exercice comprenant une lentille divergente et un objet virtuel. Le résoudre.
- 1.2.8. Décrire une expérience réalisable en classe montrant un phénomène de mirage. Donner une interprétation succincte du phénomène.

## PARTIE 2

## TRAVAUX DIRIGÉS

## OPTIQUE ÉLECTRONIQUE

On étudie dans cette partie divers montages mettant en jeu des électrons, et l'on se propose d'étudier les analogies entre les lois auxquelles répondent les trajectoires de ces particules et les lois de l'optique géométrique.

2.1. Pour un système mécanique dont l'énergie se conserve, la trajectoire peut être obtenue à l'aide du principe de Maupertuis, qui pour un point matériel s'énonce ainsi :

« Dans un champ de forces indépendant du temps, la trajectoire d'un point matériel, de quantité de mouvement de norme  $p$ , passant par deux points A et B, est telle que l'intégrale  $S = \int p dl$  prise le long de la trajectoire est minimale pour le parcours réel. »

2.1.1. On considère le demi-espace (1)  $y < 0$  et le demi-espace (2)  $y > 0$ . Un point matériel de masse  $m$  se déplace dans la région (1) selon un mouvement rectiligne uniforme de vitesse de norme  $v_1$ , dans la région (2) selon un mouvement rectiligne uniforme de vitesse de norme  $v_2$ . Il décrit le trajet AMB (figure 1) dans un plan normal au plan de séparation des deux régions en subissant une déflexion en M au passage de (1) en (2). A et B sont des points fixes.

Trouver, par application du principe de Maupertuis, la relation qui existe entre les normes  $v_1$  et  $v_2$  des vitesses et les angles  $i_1$  et  $i_2$  des trajectoires avec la normale au plan de séparation.

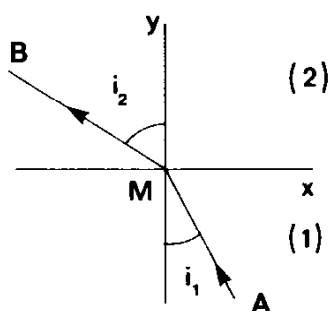


Figure 1

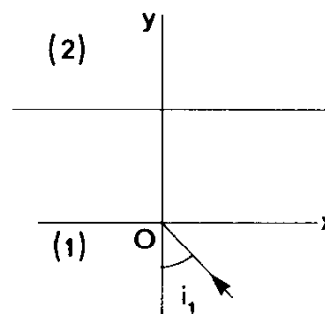


Figure 2

2.1.2. Afin d'étudier la trajectoire d'un électron de charge  $-e$  au niveau de la déflexion, nous considérons le dispositif de la figure 2. Dans un espace vide, deux grilles conductrices planes et parallèles sont portées à des potentiels  $U_1 = 0$  et  $U_2$  positif ou négatif. On peut alors considérer qu'il existe un champ électrique uniforme normal aux grilles entre celles-ci, nul ailleurs, que le potentiel de la région (1) vaut  $U_1 = 0$ , et le potentiel de la région (2)  $U_2$ . On choisit un repère orthonormé  $Oxyz$ ,  $Ox$  appartenant à la grille 1,  $Oy$  étant normal aux grilles.

Un électron arrive en O avec la vitesse  $\vec{v}_1$  sous une incidence  $i_1$  dans le plan  $Oxy$ .

2.1.2.1. Montrer que l'électron ne quitte pas le plan  $Oxy$ .

2.1.2.2. En supposant que l'électron atteigne la région (2) :

- Exprimer la norme de la vitesse  $\vec{v}_2$  en fonction de  $U_2$ , du rapport  $e/m$  et de la norme de la vitesse  $\vec{v}_1$  ;
- Quel est son mouvement dans la région (2) ?
- Quelle est la valeur minimale  $U_m$  de  $U_2$  pour qu'il atteigne la région (2) ?
- Calculer  $U_m$  pour  $v_1 = 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

2.1.2.3. À partir du calcul précédent, choisir des valeurs numériques de  $U_2$  et de  $i_1$  permettant d'illustrer :

- le passage d'un milieu plus réfringent à un milieu moins réfringent ;
- le passage d'un milieu moins réfringent à un milieu plus réfringent ;
- le phénomène de réfraction limite.

## 2.2. Focalisation électrique.

On considère un condensateur cylindrique dont l'armature interne de rayon  $r_1$  est au potentiel  $U_1$ , et l'armature externe de rayon  $r_2$  au potentiel  $U_2 < U_1$ . On posera  $U = U_1 - U_2$ .

2.2.1. Démontrer que la norme  $E$  du champ électrique  $\vec{E}$  à la distance  $r$  de l'axe du condensateur en fonction de  $U$ ,  $r_1$  et  $r_2$  s'écrit :

$$E = \frac{U}{r \ln \frac{r_2}{r_1}}.$$

2.2.2. Montrer que si un électron décrit une trajectoire circulaire de même axe que le condensateur, la norme de sa vitesse  $\vec{v}_0$  est indépendante du rayon  $r$  de la trajectoire.

2.2.3. Une source ponctuelle  $S$ , à la distance  $r_0$  de l'axe, émet des électrons à la vitesse  $\vec{v}_0$  de la question précédente dans des directions qui restent dans un plan de section droite, très voisines de la tangente au cercle de rayon  $r_0$ , de sorte que les trajectoires sont très proches de la trajectoire circulaire (figure 3) ; en posant  $r = r_0 + \varepsilon$ , on pourra négliger les termes du second ordre en  $\varepsilon/r_0$  devant 1.

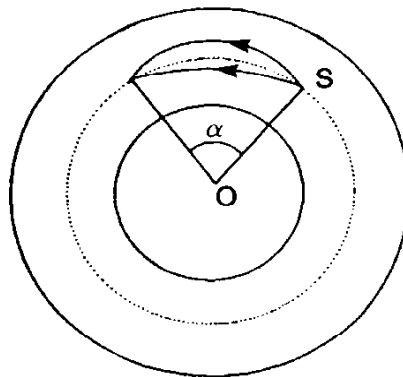


Figure 3

2.2.3.1. Écrire le principe fondamental de la dynamique.

2.2.3.2. En déduire, avec les approximations indiquées et en tenant compte des résultats précédents, l'équation différentielle qui régit l'écart  $\varepsilon$  en fonction du temps et l'intégrer.

2.2.3.3. Montrer que les trajectoires se recoupent en un point défini par l'angle  $\alpha$  (figure 3) que l'on calculera.



2.2.4. La figure 4 donne une représentation schématique d'une lentille constituée par trois cylindres métalliques alignés, de même diamètre. Les cylindres extrêmes sont mis à la terre et le cylindre du milieu est porté à un potentiel positif  $U_2$ .

On étudie la partie de ce système représentée à la figure 5. Le potentiel de l'électrode de gauche  $U_1$  est nul, celui de l'électrode de droite  $U_2$  est positif. Le milieu présente une symétrie de révolution autour de l'axe  $Oz$ .

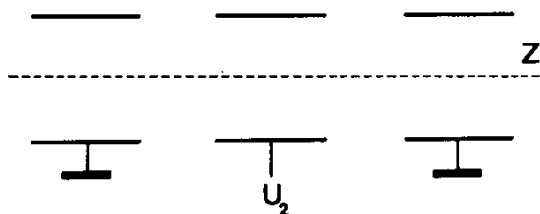


Figure 4

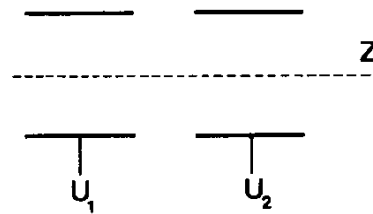


Figure 5

La trajectoire d'un électron de charge  $-e$ , de masse  $m$ , de vitesse  $\vec{v}$  de composantes  $v_r = v \sin \beta$  et  $v_z = v \cos \beta$  est dans le plan méridien de la forme  $r = r(z)$  [figure 6]. La vitesse initiale de l'électron est négligeable.

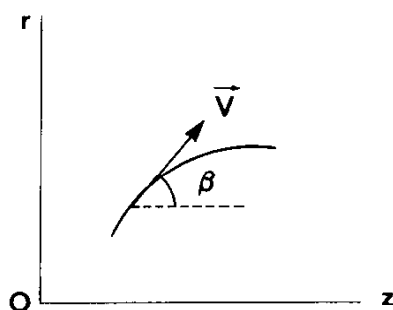


Figure 6

2.2.4.1. Dessiner dans le plan méridien l'allure des lignes de champ. On pourra éventuellement faire référence aux résultats de la partie 4.1.2.

2.2.4.2. Expliquer en étudiant la différence  $D = i_1 - i_2$  des angles d'incidence et de réfraction définis lors des premières questions et dans l'approximation paraxiale, comment un électron entrant parallèlement à l'axe dans la région de gauche est rabattu vers l'axe de symétrie du système.

2.2.4.3. À partir du principe fondamental de la dynamique démontrer dans l'approximation paraxiale que l'on peut écrire :

$$\frac{d(v\beta)}{dz} \approx \frac{e}{mv} \frac{\partial U}{\partial r}.$$

2.2.4.4. Cette lentille électrostatique est considérée comme mince. On s'intéresse à la trajectoire d'une particule unique. On rappelle l'expression du laplacien de la fonction  $U(r, z)$  en coordonnées cylindriques :

$$\Delta U = \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}.$$

Le potentiel  $U(r, z)$  est représenté par son développement limité en puissances de  $r$  jusqu'au terme en  $r^2$  autour de  $r = 0$ . En déduire que l'on peut définir approximativement une distance focale image  $f'$  telle que :

$$\frac{1}{f'} \approx \frac{1}{4\sqrt{U_2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{U_{(0,z)}}} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \right)_{r=0} dz.$$

## PARTIE 3

### PRÉPARATION DE TRAVAUX PRATIQUES

#### FOCOMÉTRIE

Sur une boîte contenant cinq lentilles que l'on considérera comme minces, on trouve les indications suivantes :

*Puissances en dioptries :  $-25$ ,  $-3$ ,  $+2$ ,  $+3$ ,  $+10$ .*

On veut déterminer la nature et la distance focale de chaque lentille.

Dans la salle de travaux pratiques on dispose d'un banc d'optique sur lequel sont installés une lampe avec condenseur, un diaphragme en forme de F servant d'objet et un écran, un miroir plan et un viseur dioptrique.

- 3.1. Décrire différentes méthodes permettant de distinguer simplement les lentilles divergentes des lentilles convergentes.
- 3.2. Décrire la méthode d'autocollimation pour une lentille mince convergente.
- 3.3. À l'aide d'une lentille mince convergente située entre un objet réel et un écran placé à une distance  $D$  de l'objet, on réalise l'image de l'objet sur l'écran.
  - 3.3.1. Montrer qu'il existe deux positions de la lentille distantes de  $d$  qui permettent d'obtenir une image nette. Exprimer la distance focale image  $f'$  de la lentille en fonction de  $D$  et  $d$  (méthode de Bessel).
  - 3.3.2. Étudier le cas singulier où les deux positions de la lentille sont confondues (méthode de Silberman).
  - 3.3.3. On dispose d'un banc d'optique de longueur utile 1,50 m. Quelles sont les conséquences de cette limitation sur l'étude des lentilles considérées ici ?
- 3.4. À l'aide des lentilles convergentes, on veut vérifier les lois de conjugaison de Descartes ayant pour origine le centre optique :
  - 3.4.1. relatives à un objet virtuel. Décrire le schéma pratique.
  - 3.4.2. relatives à une image virtuelle en utilisant un viseur dioptrique. Décrire le schéma pratique.
- 3.5. Les lentilles convergentes étant supposées identifiées, peut-on déterminer simplement la distance focale de chaque lentille divergente ?
- 3.6. On veut confirmer ces résultats en utilisant la méthode d'autocollimation sur des systèmes afocaux. Décrire la méthode utilisée.
- 3.7. La lentille de 10 dioptries symbolise l'objectif d'un appareil photographique. On veut réaliser grâce au jeu de lentilles dont on dispose un téléobjectif d'encombrement minimum permettant d'obtenir d'un objet très éloigné une image 8 fois plus grande que celle obtenue à partir de l'objectif seul. Donner la description du montage.

## PARTIE 4

## UTILISATION DE L'INFORMATIQUE

4.1. On veut trouver une solution approchée de l'équation de Laplace dans le plan  $Oxy$ :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = 0.$$

4.1.1. On pose  $x = ih$  et  $y = kh$  où  $h$  est un nombre donné,  $i$  et  $k$  prenant des valeurs entières. On ne considère les valeurs de la fonction recherchée que pour les couples de valeurs  $(x, y)$  correspondant à des entiers  $(i, k)$ . La valeur approchée de la fonction recherchée au point  $x = ih, y = kh$  est notée  $U(ih, kh) = U_{i,k}$ .

En remplaçant les dérivées par des différences finies, montrer que l'équation de Laplace est remplacée par l'équation aux différences finies suivante :

$$U_{i,k} = \frac{1}{4} (U_{i+1,k} + U_{i,k+1} + U_{i-1,k} + U_{i,k-1}).$$

4.1.2. Pour illustrer l'étude des lentilles électrostatiques abordées dans la partie 2 (figure 5), on a résolu par cette méthode dans le plan  $Oxy$  l'équation de Laplace en prenant comme conditions aux limites :

- pour tout  $x \leq 0$   $U(x, 3h) = U(x, -3h) = U_1 = 0 \text{ V}$ .
- pour tout  $x \geq h$   $U(x, 3h) = U(x, -3h) = U_2 = 1\,000 \text{ V}$ .
- $U(-50h, y) = U_1 = 0 \text{ V}$  et  $U(50h, y) = U_2 = 1\,000 \text{ V}$ .

Le document de l'annexe 3 donne les valeurs arrondies à l'unité la plus proche des potentiels au voisinage de  $x = 0$ , après 200 itérations.

4.1.2.1. Tracer sur ce document, que l'on rendra avec la copie, l'allure des équipotentiels et des lignes de champ.

4.1.2.2. Dans le cas de la résolution de l'équation de Laplace dans le plan  $Oxy$  on admettra que la distance focale image de la lentille s'écrit :

$$\frac{1}{f'} = \frac{1}{2\sqrt{U_2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{U_{(x,0)}}} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right)_{y=0} dx$$

le calcul dans ce cas conduisant à un facteur  $\frac{1}{2}$  dans l'expression de  $\frac{1}{f'}$ .

Déterminer l'ordre de grandeur de la distance focale  $f'$  en fonction de  $h$ . Commenter la validité du résultat.

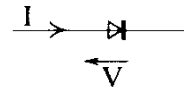
## PARTIE 5

## ÉTUDE DE QUELQUES MONTAGES UTILISANT UNE PHOTODIODE

On étudie différents montages électroniques comportant une photodiode que l'on trouve fréquemment dans des dispositifs enregistreurs associés à des interféromètres.

Une photodiode est constituée d'une diode à jonction semi-conductrice dont la surface sensible est d'aire  $S$ . Lorsqu'elle est soumise à un éclairement lumineux  $E$  de longueur d'onde convenable elle est le siège d'un effet photo-électrique interne et sa caractéristique courant-tension est donnée par :

$$I = I_{\text{sat}} \left[ \exp \left( \frac{eV}{kT} \right) - 1 \right] - \eta \left( \frac{SE}{h\nu} \right) e$$



$I_{\text{sat}}$  et  $\eta$  sont des constantes,  $E$  est l'éclairement supposé uniforme sur la photodiode, c'est-à-dire la puissance lumineuse reçue par unité de surface,  $\nu$  est la fréquence de l'onde lumineuse.

On donne les valeurs numériques suivantes :

$$T = 300 \text{ K}; \quad S = 1 \text{ mm}^2; \quad I_{\text{sat}} = 100 \text{ nA}; \quad \eta = 0,8 \text{ dans le visible.}$$

## 5.1. Montage en photopile.

- 5.1.1. On branche la photodiode directement sur un voltmètre supposé parfait. Déterminer, lorsque la photodiode est éclairée par un éclairement  $E$ , la tension  $V_s \left( \frac{E}{\nu} \right)$  indiquée par le voltmètre.
- 5.1.2. Dessiner un schéma de circuit comportant un amplificateur opérationnel supposé parfait permettant de déterminer simplement  $V_s$ .
- 5.1.3. Ce montage est-il bien adapté à la mesure directe d'une puissance lumineuse ?
- 5.1.4. On branche la photodiode sur un ampèremètre parfait. Montrer que l'ampèremètre est parcouru par un courant d'intensité proportionnelle à la puissance lumineuse reçue. Ce courant est appelé un photocourant.
- 5.1.5. Dessiner un schéma de circuit comportant un amplificateur opérationnel supposé parfait permettant de mesurer simplement ce photocourant.
- 5.1.6. Ce montage est-il adapté à la mesure directe d'une puissance lumineuse ?

## 5.2. Montage en polarisation inverse.

- 5.2.1. On polarise négativement la photodiode selon le schéma de la figure 7.

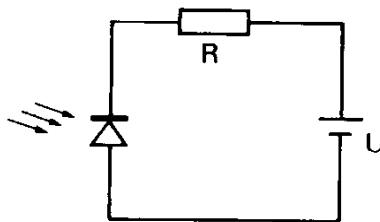


Figure 7

Montrer que la photodiode se comporte comme un générateur de courant parfait si  $U$  est suffisamment grand. Décomposer le courant qu'elle fournit en un courant d'obscurité et un photocourant.

- 5.2.2. Quel est l'ordre de grandeur, pour une fréquence  $\nu$  que l'on précisera, de l'éclairement  $E$  nécessaire pour que le photocourant soit 10 fois plus grand que le courant d'obscurité ?

On admettra cette condition réalisée dans la suite du problème.

### 5.3. Montage en régime variable.

- 5.3.1. En régime variable, la photodiode polarisée négativement est équivalente au générateur de courant calculé précédemment, associé à un condensateur parasite de capacité  $C'$  placé en parallèle. On pose  $C' = 10 \text{ pF}$ .

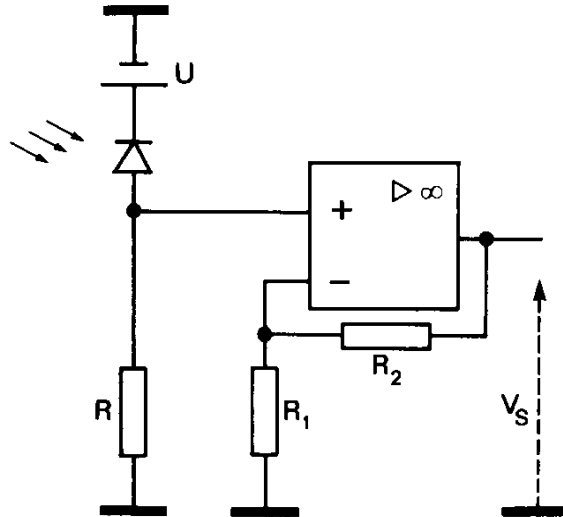


Figure 8

On réalise le circuit de la figure 8. La photodiode est éclairée par un faisceau lumineux dont l'intensité est modulée sinusoïdalement, l'éclairement reçu par la photodiode étant de la forme :  $E = E_0 [1 + a \cos(2 \pi f t)]$  où  $a$  est compris entre 0 et 1 et  $f = 1 \text{ kHz}$ . On donne  $R = 50 \Omega$ .

Montrer que compte tenu des valeurs numériques de l'énoncé, la tension de sortie  $V_s$  peut se mettre sous la forme :

$$V_s = V_0 (1 + b \cos 2 \pi f t).$$

Déterminer les expressions de  $V_0$  et de  $b$ .

- 5.3.2. Pour quelle relation entre  $R$ ,  $L$  et  $C$  le dipôle de la figure 9 est-il équivalent à une résistance pure à toute fréquence ?

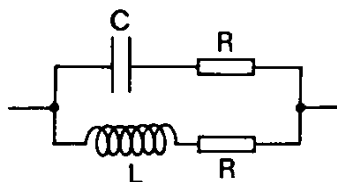


Figure 9

5.3.3. On réalise le circuit de la figure 10.  $R$ ,  $L$  et  $C$  vérifient la relation précédente et la photodiode est éclairée par une lumière modulée comme au 5.4.1. Calculer  $V_1$  et  $V_2$ .

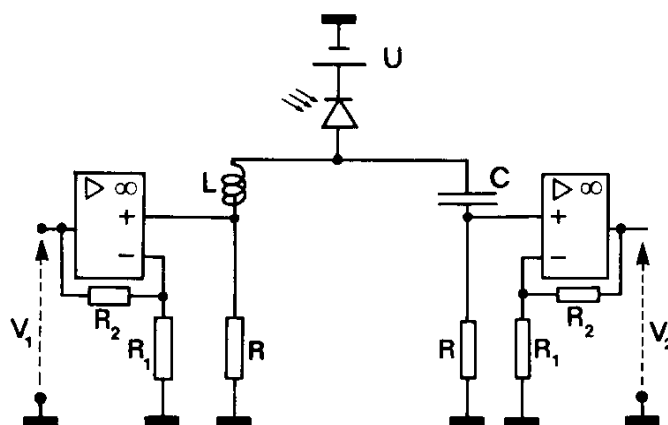


Figure 10

5.3.4. Proposer un choix numérique de  $L$  et  $C$  pour que le circuit sépare la composante continue de la composante variable pour  $R = 50 \Omega$  et  $f = 1 \text{ kHz}$ .

## ANNEXE 1

PROGRAMME ET COMMENTAIRES DES CLASSES DE MATHÉMATIQUES SPÉCIALES MM' PP'  
(EXTRAIT)

## OPTIQUE GÉOMÉTRIQUE

| PROGRAMME                                                                                                                                                                                                                 | COMMENTAIRES                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Approximation de l'optique géométrique ; rayons lumineux ; réflexion, réfraction.</p> <p>Principe de Fermat, conséquences.</p> <p>Miroirs sphériques et lentilles sphériques minces dans l'approximation de Gauss.</p> | <p>On se bornera à une description qualitative de cette approximation.</p> <p>Toute étude générale des systèmes centrés est exclue. La méthode matricielle est hors programme. Le but est de familiariser les élèves avec des montages simples comportant des lentilles et des miroirs. Il est particulièrement recommandé d'utiliser des représentations géométriques. L'étude du prisme sera faite en travaux pratiques.</p> |

TRAVAUX PRATIQUES DE SCIENCES PHYSIQUES  
DANS LES CLASSES DE MATHÉMATIQUES SUPÉRIEURES  
ET DE MATHÉMATIQUES SPÉCIALES MM' PP'

## THÈMES ET MÉTHODES QUE DOIVENT AVOIR ÉTUDIÉS LES ÉLÈVES

## OPTIQUE ET PHYSIQUE ONDULATOIRE

- a. Pointés longitudinaux et transversaux, mesures d'angles et de longueurs.
- b. Expériences simples d'interférences à deux ondes et à ondes multiples.
- c. Production et analyse d'une lumière totalement polarisée (rectiligne, elliptique et circulaire).
- d. Diffraction par une ouverture rectangulaire.

## APPAREILS

À la liste des appareils électriques et électroniques établie pour la classe de mathématiques supérieures, il convient d'ajouter la liste suivante :

- (\*) Transformateur d'isolement, autotransformateur.
- (\*) Détecteurs photoélectriques.  
Lentilles ; dioptries et miroirs, sphériques ou plans.
- (\*) Viseur à frontale fixe et viseur dioptrique.  
Lunette autocollimatrice.  
Collimateur.  
Goniomètre (réglage et mise en œuvre).
- (\*) Spectroscope à prisme et à réseau.  
Réseaux par transmission et réflexion.  
Interféromètre de Michelson (réglage et mise en œuvre).  
Polariseurs ; lames quart d'onde et demi-onde.
- (\*) Lampes spectrales.
- (\*) Laser (précautions d'emploi).

## ANNEXE 2

|       |                                                   |                                          |
|-------|---------------------------------------------------|------------------------------------------|
| $e$   | : valeur absolue de la charge de l'électron ..... | $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$         |
| $m$   | : masse de l'électron .....                       | $9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$        |
| $h$   | : constante de Planck .....                       | $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$       |
| $k$   | : constante de Boltzmann .....                    | $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  |
| $c$   | : vitesse de la lumière dans le vide .....        | $2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$      |
| $g$   | : accélération de la pesanteur sur Terre .....    | $9,81 \text{ m.s}^{-2}$                  |
| $R_T$ | : rayon terrestre .....                           | $6\,370 \text{ km}$                      |
| $R$   | : constante des gaz parfaits .....                | $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ |



|          | $i = -15$ | $i = -14$ | $i = -13$ | $i = -12$ | $i = -11$ | $i = -10$ | $i = -9$ | $i = -8$ | $i = -7$ | $i = -6$ | $i = -5$ | $i = -4$ | $i = -3$ | $i = -2$ | $i = -1$ |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $k = 3$  | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| $k = 2$  | 0         | 0         | 0         | 1         | 1         | 1         | 2        | 4        | 6        | 11       | 18       | 30       | 52       | 89       | 160      |
| $k = 1$  | 0         | 0         | 1         | 1         | 1         | 2         | 4        | 7        | 11       | 19       | 31       | 52       | 87       | 145      | 240      |
| $k = 0$  | 0         | 0         | 1         | 1         | 2         | 3         | 5        | 8        | 13       | 22       | 36       | 60       | 99       | 163      | 263      |
| $k = -1$ | 0         | 0         | 1         | 1         | 1         | 2         | 4        | 7        | 11       | 19       | 31       | 52       | 87       | 145      | 240      |
| $k = -2$ | 0         | 0         | 0         | 1         | 1         | 1         | 2        | 4        | 6        | 11       | 18       | 30       | 52       | 89       | 160      |
| $k = -3$ | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |

Chaque valeur doit être affectée au point géométrique ( $ih, kh$ ), centre du dernier chiffre (chiffre des unités) de chaque nombre.

|          | $i = 0$ | $i = 1$ | $i = 2$ | $i = 3$ | $i = 4$ | $i = 5$ | $i = 6$ | $i = 7$ | $i = 8$ | $i = 9$ | $i = 10$ | $i = 11$ | $i = 12$ | $i = 13$ | $i = 14$ | $i = 15$ | $i = 16$ |
|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $k = 3$  | 0       | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 1 000    | 1 000    | 1 000    | 1 000    | 1 000    | 1 000    | 1 000    |
| $k = 2$  | 310     | 690     | 840     | 911     | 948     | 970     | 982     | 989     | 994     | 996     | 998      | 999      | 999      | 999      | 1 000    | 1 000    | 1 000    |
| $k = 1$  | 392     | 608     | 760     | 855     | 913     | 948     | 969     | 981     | 989     | 993     | 996      | 998      | 999      | 999      | 999      | 1 000    | 1 000    |
| $k = 0$  | 409     | 591     | 737     | 837     | 901     | 940     | 964     | 978     | 987     | 992     | 995      | 997      | 998      | 999      | 999      | 1 000    | 1 000    |
| $k = -1$ | 392     | 608     | 760     | 855     | 913     | 948     | 969     | 981     | 989     | 993     | 996      | 998      | 999      | 999      | 999      | 1 000    | 1 000    |
| $k = -2$ | 310     | 690     | 840     | 911     | 948     | 970     | 982     | 989     | 994     | 996     | 998      | 999      | 999      | 999      | 1 000    | 1 000    | 1 000    |
| $k = -3$ | 0       | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 1 000   | 1 000    | 1 000    | 1 000    | 1 000    | 1 000    | 1 000    | 1 000    |

**SESSION DE 1993**

**concours interne  
de recrutement de professeurs agrégés  
et concours d'accès à l'échelle de rémunération**

**section : sciences physiques**

options : physique et chimie  
physique appliquée

composition avec exercices d'application

**Durée : 5 heures**

*Calculatrice électronique de poche — y compris calculatrice programmable et alphanumérique à fonctionnement autonome, non imprimante — autorisée conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986.*

*5 feuilles de papier millimétré pour chacune des options.*

*Aucun document n'est autorisé, notamment tableau périodique interdit.*

*Les candidats doivent traiter le sujet  
correspondant à l'option à laquelle ils sont inscrits*

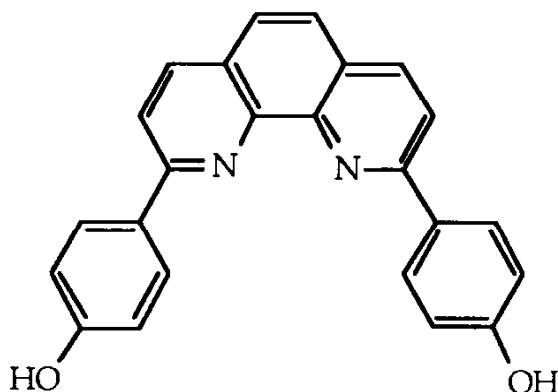
# I . SYNTHÈSES ORGANIQUES

*Les parties A et B sont totalement indépendantes l'une de l'autre.*

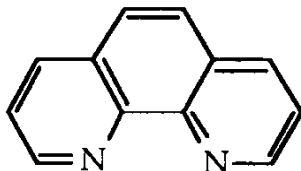
## A

Les chimistes se plaisent parfois à synthétiser des molécules aux formes étranges. Parmi celles-ci les molécules à anneaux entrelacés ou caténanes ont été longtemps un défi pour les chimistes. A l'heure actuelle, plusieurs voies de synthèse ont été proposées. Celle décrite ci-dessous utilise un ion Cu(I) qui est ensuite éliminé.

Le produit de départ est la 2,9-bis(hydroxyphényl)phénanthroline désignée en abrégé par dap :



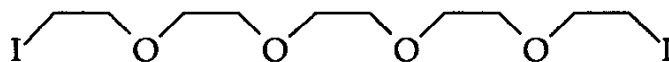
Ce produit est lui-même synthétisé à partir de l'ortho-phénanthroline désignée en abrégée par phen :



- 1) Ce réactif donne avec les ions Fe(II) un complexe stable:  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ .
  - a) De quelle couleur est ce complexe ?
  - b) Connaissez-vous une utilisation de ce complexe ?
  - c) Donner sa structure dans l'espace. Est-il chiral? Justifier votre réponse.
- 2) La 2,9-bis(hydroxyphényl)phénanthroline est mise en présence d'un complexe de Cu(I) :  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ . Il se forme alors un nouveau complexe **A** entre un ion Cu(I) et 2 molécules de ligand. **A** :  $[\text{Cu}(\text{dap})_2]^+$ .
  - a) Justifier qualitativement que la pyridine  $\text{NC}_5\text{H}_5$  soit une base plus forte que l'acétonitrile  $\text{CH}_3\text{CN}$ .
  - b) Justifier de façon qualitative la raison pour laquelle le complexe obtenu, **A**, est tétraédrique plutôt que plan carré. Dessiner dans l'espace la structure du complexe **A**. Est-il chiral ?
- 3) Le complexe **A** mis en solution dans le diméthylformamide est traité par le carbonate de césium .
  - a) Ecrire la réaction d'un ion carbonate sur le phénol.
  - b) Un alcool réagit-il de la même façon?
  - c) Justifier la différence de réactivité entre un phénol et un alcool.

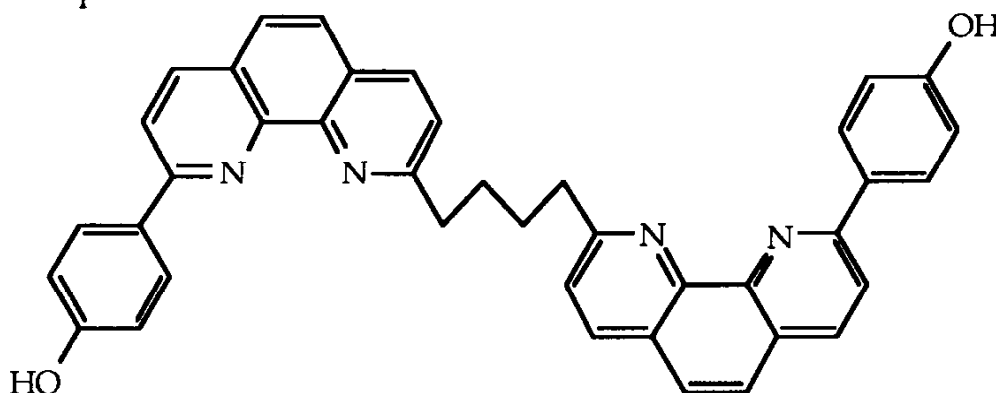
d) Ecrire la formule développée du produit **B** obtenu par action du carbonate de césium.

4) On rajoute alors à la solution un dérivé diiodé du pentaéthylène glycol:



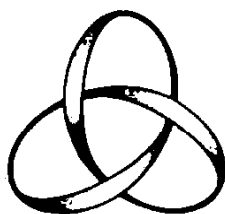
- Quelle réaction a lieu ? De quel type est-elle ?
  - Montrer clairement qu'il peut se former un produit **C** renfermant deux anneaux entrelacés.
  - Est-ce la seule possibilité? Que pouvez-vous conclure quant au rendement ?
  - Pourquoi a-t-on utilisé un carbonate plutôt que de la soude ?
- 5) La dernière étape consiste à enlever l'ion cuivre(I) qui a servi à la construction du "caténane" **D**. Il suffit pour cela de rajouter un complexant très efficace du Cu(I). Que proposez-vous ?
- 6) Le "caténane" **D** est-il chiral ?

7) On recommence maintenant la même synthèse, mais en utilisant comme produit de départ la molécule dessinée ci-dessous :



On constate que deux molécules de ce ligand peuvent complexer 2 ions cuivre (I). Dessiner ce complexe **E** dans l'espace.

8) La suite de la synthèse est alors pratiquement la même que précédemment. On traite le complexe **E** obtenu par le carbonate de césium dans le diméthylformamide à 60°C et on ajoute deux équivalents de  $\text{ICH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_5\text{CH}_2\text{I}$ .



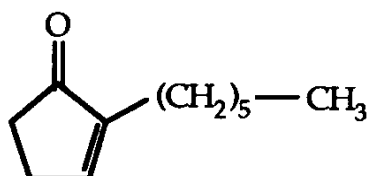
a) Montrer qu'après élimination des ions  $\text{Cu}^+$ , un des produits possibles de la réaction, **F**, est un "nœud" que l'on dessinera clairement dans l'espace.

b) Justifier qualitativement la raison pour laquelle on prend ici un dérivé de l'hexaéthylèneglycol plutôt que du pentaéthylène glycol.

c) Un "nœud" tel que celui ci-contre, est-il chiral ?

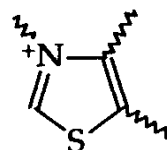
**B**

**Inversion de la polarité d'un carbonyle, ou comment rendre un aldéhyde nucléophile ; synthèse d'un parfum, la dihydrojasmone :**



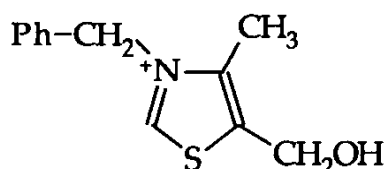
On désignera par *Ph* le groupement phényle.

1) Les sels contenant le cation thiazolium



ont un caractère

acide. On traite donc,



par la triéthylamine en solution

dans l'éthanol à 80°C. On obtient **A** plus l'ion triéthylammonium.

On rajoute du benzaldéhyde  $\text{PhCHO}$  à la solution et on obtient **B**. Ce dérivé possède un hydrogène acide. En milieu basique on obtient donc la base conjuguée de **B** qui réagit sur le benzaldéhyde pour donner **C** qui, peu stable, donne **D** plus le cation thiazolium.

a) Justifier l'acidité des sels de thiazolium.

b) Ecrire les formules de:

$\alpha$ ) **A**

$\beta$ ) **B**

$\gamma$ ) **C**

$\delta$ ) **D**

c) Justifier l'acidité de **B**.

d) Ecrire les mécanismes des réactions mises en jeu.

e) On traite le benzaldéhyde à chaud et en milieu très fortement basique.

$\alpha$ ) Qu'obtient-on ?

$\beta$ ) Ecrire le mécanisme de cette réaction.

2) On opère expérimentalement de la même façon que dans la question 1), mais le benzaldéhyde est remplacé par un mélange équimolaire d'heptanal et de méthylvinylcétone. Expliquer la formation de l'undécane-2,5-dione.

3) Ce dernier composé est traité en milieu basique et conduit à la dihydrojasmone. Expliquer.

## II. CHIMIE STRUCTURALE

### A

Les orbitales d qui sont dégénérées pour un ion isolé, subissent, sous l'action d'un champ électrique créé par les ligands entourant cet ion, une levée de dégénérescence. C'est ce que l'on appelle le modèle du champ cristallin.

Cette levée de dégénérescence (voir ci-dessous) est celle que l'on observe pour un ion placé au sein d'un octaèdre régulier de ligands. Il arrive cependant que cet octaèdre présente une certaine distorsion: 2 liaisons selon un axe s'allongent. Cette situation correspond à une levée de dégénérescence supplémentaire (effet Jahn-Teller): voir la figure 1.

1) Donner, dans leur état fondamental, les structures électroniques de

- a) Cu
- b)  $\text{Cu}^+$
- c)  $\text{Cu}^{2+}$

On donne le numéro atomique du cuivre,  $Z=29$ .

2) On considère un ion  $\text{Cu(II)}$  dans un environnement octaédrique régulier. Calculer, en fonction de  $\Delta^\circ$  et  $W$ , la différence d'énergie entre l'état final obtenu et l'état de départ dans lequel la levée de dégénérescence n'est pas intervenue. Cette différence d'énergie s'appelle énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC).  $W$  est l'énergie d'appariement de deux électrons au sein d'une même orbitale.

3) Calculer cette même ESCC pour un composé de  $\text{Cu(II)}$  présentant l'effet Jahn-Teller, en faisant intervenir, si besoin est,  $\delta_1$  et  $\delta_2$  définis dans la figure (1). Qu'en concluez-vous ?

4) Pour un ion d'un métal de transition, et selon la nature des ligands, dans le cas d'une symétrie octaédrique parfaite, on peut considérer deux situations:  $W < \Delta^\circ$  ou  $W > \Delta^\circ$ . Montrer que, selon le nombre d'électrons d, il existe une ou bien deux structures électroniques possibles.

5)  $W$  est toujours supérieur à  $\delta_1$  et  $\delta_2$ . On se place dans le cas où  $W < \Delta^\circ$ .

- a) Pour quel(s) nombre(s) d'électron(s) d peut-on observer l'effet Jahn-Teller?
- b) Connaissez-vous des ions des métaux de transition de la première série possédant ce nombre d'électrons d ?

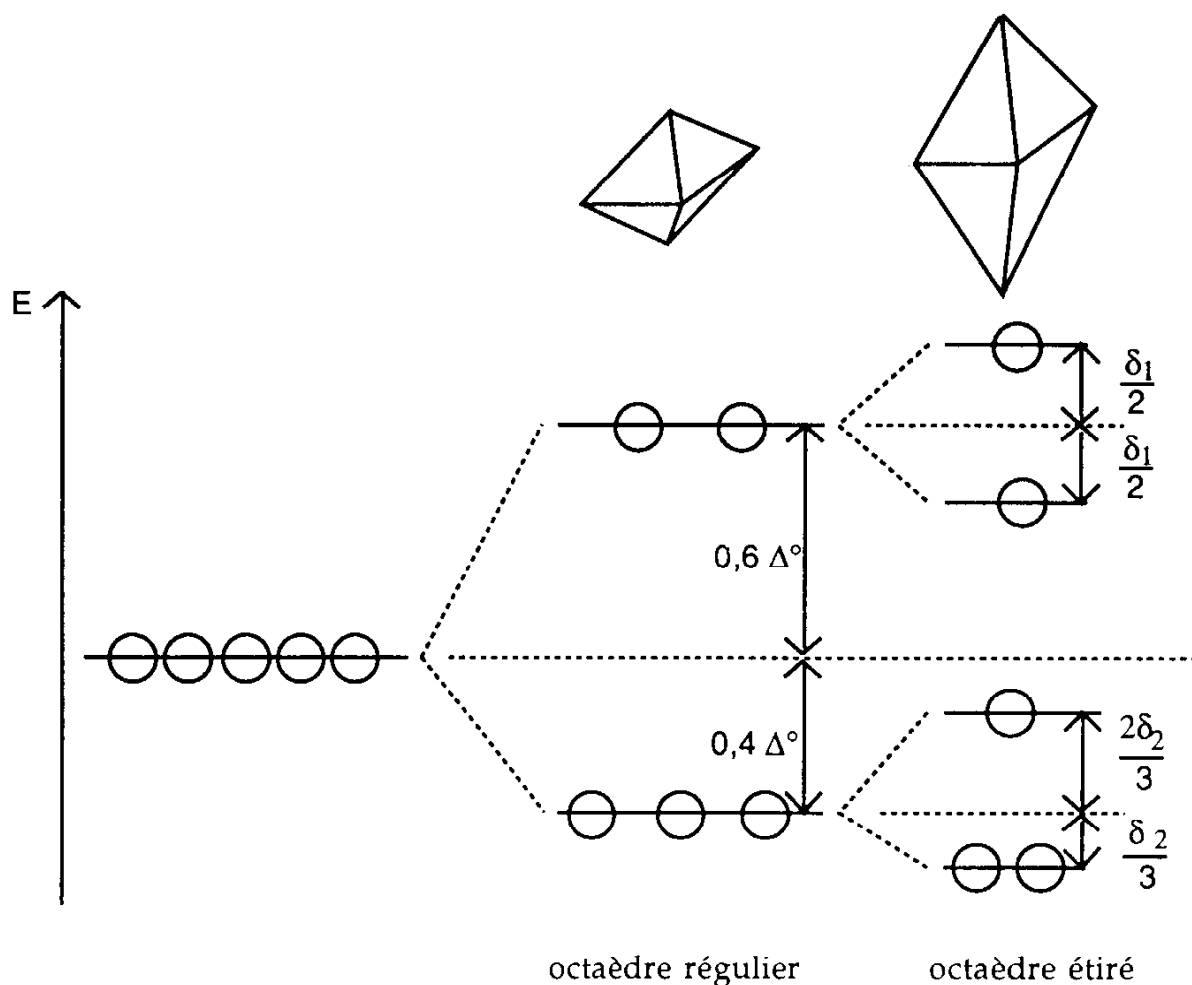


Figure 1

**B**

1) a) Donner le nom et la structure dans l'espace des deux ions complexes du cuivre,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$  et  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

b) Donner la structure dans l'espace de l'hexanitrocuprate(II),  $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ , en utilisant les résultats de la question A.3.

c) Ecrire la formule de Lewis de l'ion nitrite  $\text{NO}_2^-$ .

d) On connaît deux composés de formule  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ : le nitrite de méthyle et le nitrométhane. Ecrire leurs formules de Lewis.

2) Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  donnent un complexe avec l'anion dérivant de l'acide aminé isoleucine  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ . L'isoleucine possède plusieurs stéréoisomères.

a) Combien en existe-t-il ?

b) De quel(s) type(s) de stéréoisomérisation s'agit-il ?

c) Le complexe est constitué d'un ion  $\text{Cu}^{2+}$  pour deux anions isoleucinato. Dessiner ce complexe en notation de Lewis.



d) Si on part d'un mélange des différents stéréoisomères de l'isoleucine, combien peut-on obtenir de complexes isomères ? Les dénombrer (un résultat non justifié ne sera pas pris en compte).

### III . DIAGRAMMES D'OXYDO-RÉDUCTION

*Les parties A et B sont indépendantes.*

*Un indice  $_{cr}$  signifie que le corps est solide.*

*Dans toute cette partie la température sera prise égale à 25°C.*

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{cr}) = 0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}_{cr}) = 0,52 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{cr}) = 0,80 \text{ V}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\mathcal{F} = 96500 \text{ C.}$$

$$R.T = 0,06 \mathcal{F}/\ln 10$$

#### A

#### Diagramme potentiel-pH du cuivre

*On tracera le diagramme pour pH variant de 0 à 12 avec:*

*en abscisse 1 cm  $\rightarrow$  1 unité pH*

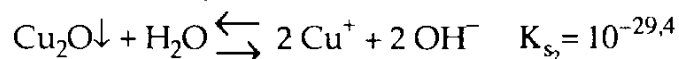
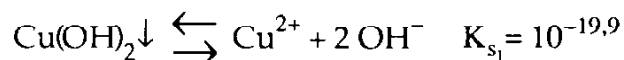
*en ordonnée 1 cm  $\rightarrow$  0,04 V*

1) Calculer le potentiel standard du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ .

2) Calculer la constante de l'équilibre  $2 \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}_{cr}$

3) On introduit une lame de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre(II) à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Calculer les concentrations des différents ions du cuivre à l'équilibre. On supposera que le cuivre métallique est en excès.

4)



a) Quelle est la couleur de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ? De  $\text{Cu}_2\text{O}$  ?

b) Si on pouvait avoir une solution de  $\text{Cu}^+$  à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ , quel serait le pH d'apparition de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ?

c) Quel serait le pH d'apparition de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  pour une solution de  $\text{Cu}^{2+}$  à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  ?

5) Exprimer  $E = f(\text{pH})$  pour le couple  $\text{Cu(I)}/\text{Cu}$  dans l'hypothèse du 4.b.

6) Exprimer  $E = f(\text{pH})$  pour le couple  $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$  dans l'hypothèse de 4.b.

7) Conclusion ? Tracer le diagramme potentiel-pH du cuivre pour pH variant de 0 à 12.

8) On ajoute  $10^{-2}$  mole d'oxyde cuivreux à un litre d'une solution molaire d'acide sulfurique.

a) Qu'observe-t-on ?

b) Ecrire la réaction prépondérante, calculer sa constante d'équilibre.

## B

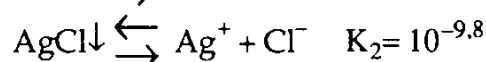
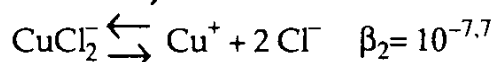
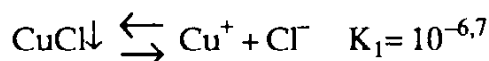
### Diagramme potentiel-pCl du cuivre

On tracera le diagramme potentiel-pCl avec pCl variant de 0 à 8 :

prendre en abscisse 1 cm  $\rightarrow$  0,5 unité pCl

prendre en ordonnée 1 cm  $\rightarrow$  0,1V

On donne:



On néglige les complexes de  $\text{Cu}^{2+}$  avec  $\text{Cl}^-$ , et on n'envisagera pas la formation d'oxydes et d'hydroxydes dans cette partie. On pose  $\text{pCl} = -\log[\text{Cl}^-]$

1) Si on suppose, pour l'instant, que  $\text{Cu}^+$  puisse exister en solution à une concentration de  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ , déterminer les différentes formes de Cu(I) que l'on obtient en présence de  $\text{Cl}^-$ .

2) Porter sur un axe pCl le domaine d'existence de CuCl et ses limites, ainsi que les domaines de prédominance des autres espèces de Cu(I).

3) Exprimer  $\log[\text{Cu}^+]$  en fonction de pCl dans ces différents domaines .

4) Pour le couple Cu(I)/Cu:

a) Donner les expressions de E en fonction de pCl.

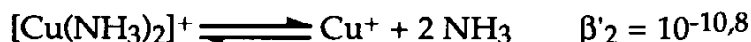
b) Tracer E en fonction de pCl pour ce couple .

5) Même question pour le couple Cu(II)/Cu(I) en prenant une solution de concentration  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  en  $\text{Cu}^{2+}$ .

6) Conclusion? Tracer le diagramme  $E = f(\text{pCl})$  du cuivre.

7) A 1 litre d'une solution à  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  de nitrate d'argent, on rajoute 0,1 mole de CuCl. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre. Les ions  $\text{NO}_3^-$  sont spectateurs dans cette réaction.

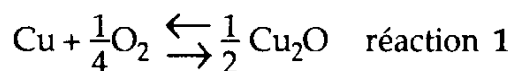
## C Applications



- 1) On plonge une lame de cuivre dans une solution de chlorure cuivrique acidifiée par une solution concentrée d'acide chlorhydrique. Qu'observe-t-on ?
- 2) On verse de l'acide chlorhydrique concentré sur un peu de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . On observe la dissolution de ce dernier. On verse la solution ainsi obtenue dans un bécher contenant de l'eau. Un précipité blanc se forme. Expliquer les phénomènes observés.
- 3) A la solution précédente on rajoute une solution concentrée d'ammoniac. La solution prend une teinte légèrement bleutée.
  - a) Pourquoi ?
  - b) Ecrire la réaction prépondérante et calculer sa constante d'équilibre.
- 4) A cette solution on ajoute du carbure de calcium.
  - a) Quelle est la formule brute de ce composé ?
  - b) Qu'observe-t-on ? Expliquer.

## IV . THERMOCHIMIE

Soient les équilibres suivants:



On se placera toujours à des températures inférieures à 2400K de façon à ne jamais avoir à considérer d'autre corps gazeux que  $\text{O}_2$ . Afin de faciliter les calculs on supposera que les deux oxydes forment toujours deux phases distinctes dans les états solides et liquides.

- 1) Pour chaque équilibre, exprimer l'enthalpie libre de la réaction,  $\Delta_r G$ , en fonction de la température  $T$ , de  $p_{\text{O}_2}$  (pression d'oxygène), de  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  (enthalpie et entropie standards de la réaction). On supposera, en l'absence de changement d'état, ces deux dernières grandeurs indépendantes de la température.
- 2) a) Montrer que ces courbes sont continues aux températures de fusions.

b) Pour  $p_{O_2}=0,2$  bar, dresser un tableau des  $\Delta_r G$  pour T variant de 400 à 2400K de 400 en 400 degrés . On ajoutera à ce tableau les  $\Delta_r G$  correspondant aux températures de fusions.

c) Tracer ces courbes  $\Delta_r G(T)$ .

On prendra: en abscisse 1 cm pour 100 K

en ordonnée 1 cm pour 10 kJ.mol<sup>-1</sup>.

3) Soit l'équilibre:  $CuO \rightleftharpoons \frac{1}{2} Cu_2O + \frac{1}{4} O_2$  réaction 3

Calculer sa variance. Peut-on fixer T et  $p_{O_2}$  simultanément ? Que se passe-t-il dans ce cas ?

4) Déterminer graphiquement les différentes espèces du cuivre qui sont thermodynamiquement stables en présence d'air selon la température.

5) a) Si l'équilibre 3 est réalisé, quelle est l'expression de  $\ln p_{O_2}$  en fonction de T?

b) Calculer la pression d'oxygène  $p_{O_2}$  pour T = 1240 K.

c) On considère un récipient indéformable de volume 2 l. On y introduit 0,1 g de CuO. On fait le vide et on porte l'ensemble à 1240 K.

Calculer le nombre de moles des différents constituants ainsi que la pression d'oxygène  $p_{O_2}$ .

d) Même question si on introduit au départ 5 g d'oxyde de Cu(II).

Données

|                                 | $\Delta_r H^\circ_f$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | $S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| O <sub>2</sub>                  | 0                                            | 205                                               |
| CuO <sub>cr</sub>               | -157,3                                       | 42,6                                              |
| Cu <sub>2</sub> O <sub>cr</sub> | -168,6                                       | 93,6                                              |
| Cu <sub>cr</sub>                | 0                                            | 33,2                                              |

|                                                   | Cu   | Cu <sub>2</sub> O | CuO  |
|---------------------------------------------------|------|-------------------|------|
| Enthalpie standard de fusion kJ.mol <sup>-1</sup> | 13,0 | 56,0              | 11,8 |
| Température de fusion °C                          | 1083 | 1230              | 1326 |

$M_{Cu} = 63,5$  g.mol<sup>-1</sup>

$M_O = 16,0$  g.mol<sup>-1</sup>

$R = 8,314$  J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

**Option : PHYSIQUE APPLIQUÉE**

*Cette composition comprend deux problèmes totalement indépendants.*

*Ces deux problèmes sont obligatoires.*

*Les deux problèmes seront traités sur des copies différentes, les candidats noteront de façon très visible, en haut de chaque feuille intercalaire, le numéro du problème abordé dans ledit intercalaire. Dans le cas où un(e) candidat(e) croit détecter une erreur dans l'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement dans sa copie, propose la correction, et poursuit en conséquence le problème.*

*Il (elle) prend bien entendu l'entière responsabilité de la correction proposée.*

## PREMIER PROBLÈME

## 1. Transmission de puissance entre un réseau et une charge passive alimentée en antenne

Une source de tension triphasée sinusoïdale de tension simple  $V_s$  alimente à travers une ligne triphasée caractérisée par sa réactance cyclique  $X_0$  un récepteur absorbant par phase une puissance active  $P$  et une puissance réactive  $Q$ .

On peut donc ramener l'étude à celle d'une ligne monophasée comme l'indique la figure 1.

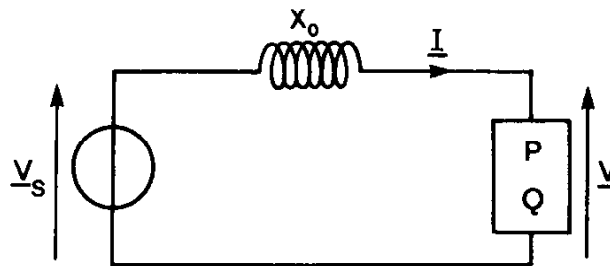


Figure 1

- 1.1. Donner l'expression de la tension  $V$  appliquée par la ligne au récepteur en fonction de  $V_s$ ,  $P$ ,  $Q$  et  $X_0$ .
- 1.2. On désigne par  $S_{cc}$  la puissance apparente de court-circuit de la ligne,  $S_{cc} = \frac{V_s^2}{X_0}$ . Exprimer la tension  $V$  en fonction de  $V_s$ ,  $S_{cc}$ ,  $P$  et  $\phi$  avec  $\tan \phi = \frac{Q}{P}$ .
- 1.3. Montrer qu'il existe une puissance maximum transmissible par la ligne qui dépend de l'angle de phase  $\phi$  et de la puissance apparente de court-circuit de la ligne  $S_{cc}$ .
- 1.4. Donner les valeurs de cette puissance maximum en fonction de  $S_{cc}$  pour  $\cos \phi = 1$ ,  $\cos \phi = 0,8$  arrière et  $\cos \phi = 0,8$  avant.
- 1.5. Donner l'expression de la tension aux bornes du récepteur quand la ligne transite la puissance maximum.
- 1.6. Calculer la valeur de cette tension en fonction de  $V_s$  pour les valeurs de  $\cos \phi$  données en 1.4.
- 1.7. En déduire l'allure des courbes donnant  $V/V_s$  en fonction de  $P/S_{cc}$  pour les mêmes valeurs de  $\cos \phi$ .
- 1.8. Comment évolue la puissance maximum transmissible dans la ligne si l'on branche des condensateurs en parallèle sur la charge ?
- 1.9. La ligne transite par phase une puissance  $P$  égale à  $0,25 S_{cc}$ , le récepteur absorbe par phase une puissance réactive  $Q = 0,5 P$ .

Déterminer la puissance réactive que doivent créer des condensateurs branchés en parallèle sur la charge pour que la tension aux bornes de celle-ci  $V$  soit égale à la tension de la source  $V_s$ .

## 2. Transmission de puissance entre deux réseaux

Une source de tension monophasée sinusoïdale A de valeur efficace  $V_A$  est connectée à une autre source monophasée sinusoïdale B de même fréquence et de valeur efficace  $V_B$  par une ligne caractérisée par sa réactance  $X_0$ , comme l'indique la figure 2.

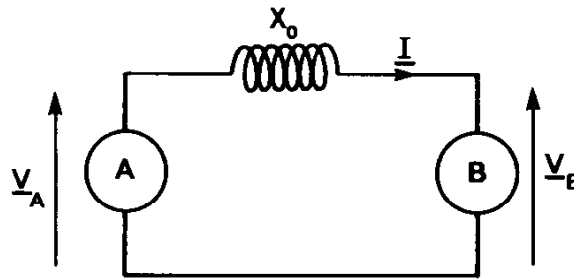


Figure 2

- 2.1. Donner l'expression de la puissance  $P$  transmise de la source A vers la source B en fonction de  $X_0$ ,  $V_A$ ,  $V_B$  et de l'angle de transport  $\delta$ , déphasage entre les tensions  $\underline{V}_A$  et  $\underline{V}_B$ .
- 2.2. Indiquer les paramètres sur lesquels il est possible d'agir pour régler la puissance transmise par la ligne.
- 2.3. Donner l'expression de la puissance réactive  $Q$  absorbée par la source B en fonction des mêmes paramètres.
- 2.4. La valeur efficace de la tension aux bornes de la source B est maintenue égale à celle de la tension aux bornes de la source A. On a donc  $V_A = V_B$ .
  - 2.4.1. Tracer les courbes donnant les variations de  $P$  et de  $Q$  en fonction de l'angle de transport  $\delta$  à  $X_0$  donné. Quelle est la valeur maximum de la puissance que peut transiter la ligne ?
  - 2.4.2. Donner la relation liant l'angle  $\delta$  et l'angle  $\phi = \text{Arctg} \frac{Q}{P}$ .
  - 2.4.3. Donner la valeur efficace du courant  $I$  transité par la ligne en fonction de  $X_0$  et de  $\delta$ . Tracer la courbe donnant  $I$  en fonction de  $\delta$ .
  - 2.4.4. Quelle fraction de l'énergie réactive absorbée par la ligne est-elle fournie par la source A ?
- 2.5. Au milieu de la ligne reliant les sources A et B, on place une troisième source C dont la valeur efficace de la tension  $V_C$  est rendue égale aux valeurs efficaces des tensions aux bornes des sources A et B comme l'indique la figure 3. On a donc  $V_A = V_B = V_C$  et les réactances cycliques des lignes reliant les différentes sources sont égales à  $X_0/2$ .

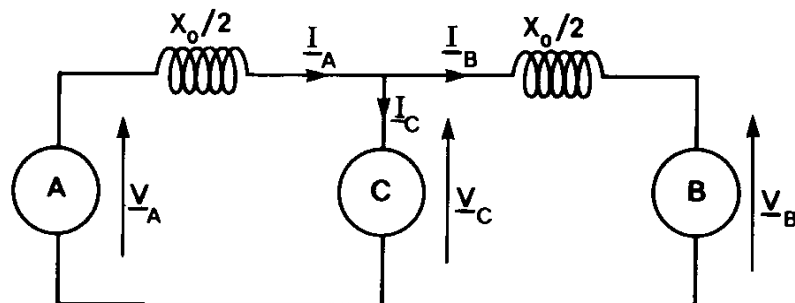


Figure 3

- 2.5.1. On désigne par  $\delta_1$  le déphasage de la tension  $\underline{V}_C$  par rapport à la tension  $\underline{V}_A$  et par  $\delta_2$  le déphasage de la tension  $\underline{V}_B$  par rapport à la tension  $\underline{V}_C$ . Quelle relation existe-t-il entre les angles  $\delta_1$  et  $\delta_2$  pour que le courant  $\underline{I}_C$  absorbé par la source C soit en quadrature avec sur la tension  $\underline{V}_C$  ?
- 2.5.2. Quelle est alors la valeur efficace des courants  $I_A$ ,  $I_B$  et  $I_C$  fournis par les sources A, B, C ?
- 2.5.3. Quelle est l'expression de la puissance transmise de la source A vers la source B en fonction de  $V_A$ ,  $X_0$  et de  $\delta$  déphasage de  $\underline{V}_B$  par rapport à  $\underline{V}_A$  ?
- 2.5.4. Calculer, en fonction de  $V_A$ ,  $X_0$  et  $\delta$ , la puissance réactive absorbée par chacune des deux moitiés de ligne de réactance  $X_0/2$ , ainsi que la puissance réactive créée par chacune des trois sources A, B et C.
- 2.5.5. Tracer les courbes donnant en fonction de l'angle de transport  $\delta$  les variations de la puissance transmise par la ligne ainsi que les variations de la puissance réactive créée par les sources A, B et C.
- 2.5.6. Comparer avec les résultats de la question 2.4.
- 2.5.7. Quelles solutions technologiques peuvent être envisagées par la réalisation de la source auxiliaire C ?

### 3. Gradateur monophasé à thyristors débitant sur inductance

Une source de tension monophasée sinusoïdale  $v$  alimente une inductance  $L$  supposée parfaite à travers un gradateur monophasé constitué par deux thyristors connectés en parallèle inverse (fig. 4).

On désigne par  $V$  la valeur efficace de la tension  $v$ ,  $v = V\sqrt{2} \sin \omega t$  avec  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  étant la fréquence de la source.

Les thyristors sont commandés périodiquement toutes les demi-périodes. Le thyristor T est commandé à l'instant  $t_1 = \Psi/\omega$  et l'angle  $\Psi \in (\pi/2, \pi)$ .

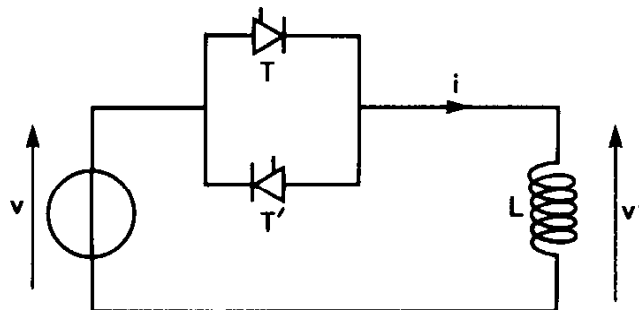


Figure 4

On désigne par  $v'$  la tension aux bornes de l'inductance et par  $i$  le courant qui la traverse.

- 3.1. Donner l'expression du courant  $i$  et indiquer l'instant d'extinction du thyristor T.
- 3.2. Donner l'allure des formes d'ondes de la tension  $v'$  et du courant  $i$  lorsque l'angle  $\Psi$  vaut  $3\pi/4$ .
- 3.3. Calculer la valeur efficace  $V'_1$  du fondamental de la tension  $V'$ .
- 3.4. En déduire la valeur efficace  $I_1$  du fondamental du courant  $I$  et préciser sa phase  $\phi_1$  par rapport à la tension  $v$ .
- 3.5. On désigne par  $Q_1$  la puissance réactive portée par le fondamental  $Q_1 = V I_1 \sin \phi_1$  et par  $Q_{10}$  la valeur de cette puissance pour  $\Psi = \pi/2$ .

Tracer la courbe donnant les variations de  $\frac{Q_1}{Q_{10}}$  en fonction de  $\Psi$ .

Commenter ce résultat.



- 3.6. Calculer la valeur efficace  $I$  du courant  $i$ .
- 3.7. On désigne par  $I_0$  la valeur de  $I$  obtenue pour  $\Psi = \pi/2$ .  
Tracer la courbe donnant les variations de  $I/I_0$  en fonction de  $\Psi$ .
- 3.8. Comparer cette courbe avec celle obtenue en 3.5. Commenter ce résultat.

#### 4. Compensation statique de la puissance réactive par gradateur à thyristors

On associe en triangle trois ensembles gradateurs monophasés pour réaliser un absorbeur d'énergie réactive triphasé. Celui-ci est connecté sur une source triphasée qui alimente un récepteur qui absorbe de la puissance active et de la puissance réactive. Pour compenser la puissance réactive absorbée, une batterie de condensateurs est également connectée sur la ligne (fig. 5).

Dans cette structure, les angles de commande de chacun des trois gradateurs monophasés peuvent être choisis indépendamment les uns des autres, il est donc possible de régler séparément les valeurs des courants traversant les inductances du convertisseur triphasé.

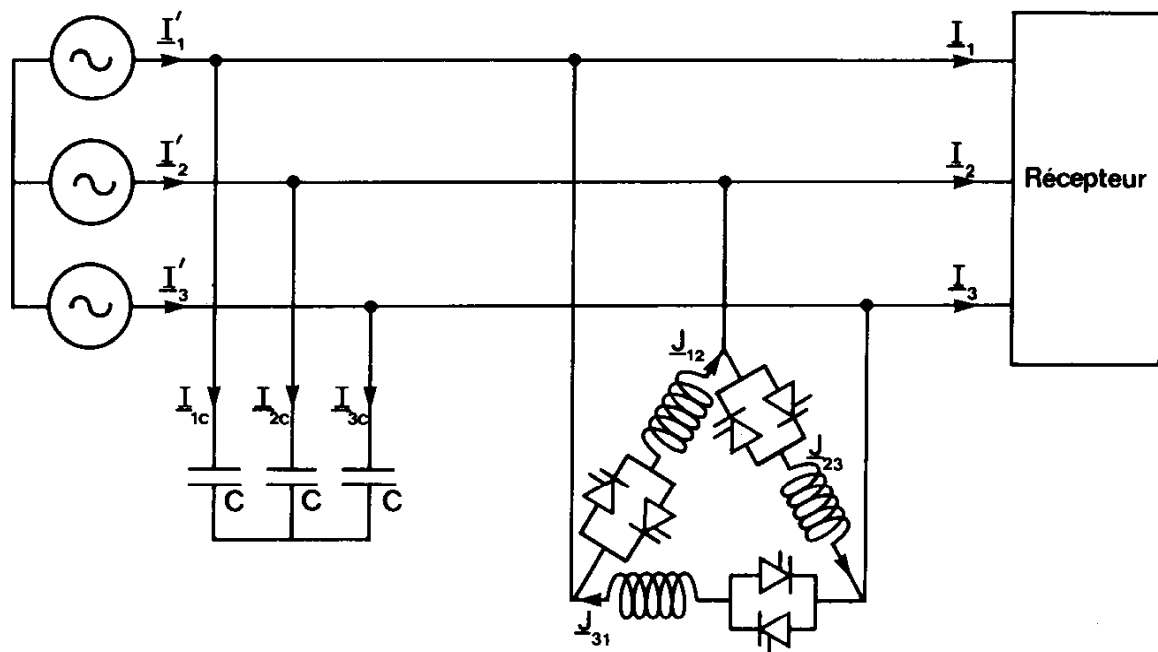


Figure 5

On désigne par :

$\underline{J}_{12}, \underline{J}_{23}, \underline{J}_{31}$  les valeurs complexes du fondamental des courants dans les inductances ;

$\underline{I}_1, \underline{I}_2, \underline{I}_3$  les valeurs complexes des courants absorbés par le récepteur. Ces courants peuvent être déséquilibrés.

$\underline{I}_{1c}, \underline{I}_{2c}, \underline{I}_{3c}$  les valeurs complexes des courants dans les condensateurs,

et

$\underline{I}'_1, \underline{I}'_2, \underline{I}'_3$  les valeurs complexes des courants fournis par la source supposée sinusoïdale et équilibrée.

Le récepteur pouvant être déséquilibré, les composantes actives  $I_{1a}, I_{2a}, I_{3a}$  et réactives  $I_{1r}, I_{2r}, I_{3r}$  des trois courants absorbés peuvent être inégales. On notera :

$$\underline{I}_1 = I_{1a} - jI_{1r};$$

$$\underline{I}_2 = (I_{2a} - jI_{2r})a^2;$$

$$\underline{I}_3 = (I_{3a} - jI_{3r})a;$$

avec

$$a = e^{j2\pi/3}.$$

Les composantes réactives sont comptées positivement quand les courants sont en retard sur les tensions simples correspondantes.

- 4.1. Montrer que l'absence de conducteur neutre conduit à deux relations liant les composantes actives et réactives des courants absorbés.
- 4.2. Donner les expressions des valeurs complexes des courants fournis par la source.

- 4.3. Calculer la composante directe  $\underline{I}'_d = \frac{1}{3} (\underline{I}'_1 + a \underline{I}'_2 + a^2 \underline{I}'_3)$  des courants fournis par la source.

Donner les expressions des parties réelle  $R(\underline{I}'_d)$  et imaginaire  $J(\underline{I}'_d)$  de  $\underline{I}'_d$  en fonction des composantes actives et réactives des courants absorbés, des trois courants dans les inductances et du courant dans les condensateurs.

- 4.4. Calculer la composante inverse  $\underline{I}'_i = \frac{1}{3} (\underline{I}'_1 + a^2 \underline{I}'_2 + a \underline{I}'_3)$  des courants fournis par la source.

Donner les expressions des parties réelle  $R(\underline{I}'_i)$  et imaginaire  $J(\underline{I}'_i)$  de  $\underline{I}'_i$  en fonction des composantes actives et réactives des courants absorbés et des trois courants dans les inductances.

- 4.5. En utilisant les relations établies en 4.1., donner les expressions de  $R(\underline{I}'_i)$  et de  $J(\underline{I}'_i)$  en fonction des courants dans les inductances et des composantes réactives des courants absorbés.
- 4.6. On dispose d'un système de mesure des composantes réactives  $I_{1r}, I_{2r}, I_{3r}$  des courants absorbés par le récepteur. Montrer qu'il est possible, en réglant les angles de commande des trois gradateurs monophasés, donc en réglant séparément les courants  $J_{12}, J_{23}, J_{31}$ , d'obtenir des courants fournis par la source équilibrés.
- 4.7. Déterminer les expressions des courants  $J_{12}, J_{23}, J_{31}$  pour que les courants fournis par la source soient équilibrés et en phase avec les tensions simples d'alimentation.
- 4.8. Le récepteur est équilibré, il absorbe par phase une puissance active  $P$  et une puissance réactive  $Q$  telle que  $\text{tg } \phi = \frac{Q}{P} = 0,5$ .

La source débite à travers une ligne triphasée caractérisée comme en 1.2. par  $S_{cc}$ . La puissance absorbée par le récepteur par phase est égale à  $0,25 S_{cc}$ .

Chaque condensateur crée une puissance réactive égale à  $0,8 P$  et les inductances des gradateurs à thyristors peuvent absorber chacune jusqu'à  $0,4 P$ .

Déterminer l'angle de commande de chaque gradateur pour que la tension aux bornes du récepteur soit égale à la tension de la source.

## SECOND PROBLÈME

Ce problème traite de la modélisation des processus et de la commande par modèle interne. Il est composé de quatre parties largement indépendantes, ainsi que A.I. et A.II., B.I. et B.II., D.I., D.II. et D.III. On peut éventuellement traiter la partie B avant la partie A.

## A. MODÉLISATION - IDENTIFICATION

## A.I. Modélisation d'un processus thermique.

Une masse  $m$ , de chaleur massique  $\mu$ , reçoit un flux de chaleur  $P$  par l'intermédiaire d'un système de chauffage par air pulsé (voir fig. 1). Soit  $\theta$  la température supposée uniforme de cette masse qui échange de la chaleur par convection avec le milieu extérieur (à la température  $\theta_{\text{ext}}$  supposée constante et uniforme) par l'intermédiaire d'une résistance thermique  $R_{\text{th}}$  (caractérisant cet échange convectif).

A.I.1. En supposant que les échanges par convection avec le milieu extérieur sont négligeables, soit  $R_{\text{th}} = \infty$ , quelle est la quantité de chaleur  $\Delta q$  reçue par la masse  $m$  pendant  $\Delta t$  et quelle est l'élévation de température  $\Delta \theta$  correspondante ?

A.I.2. En déduire que les lois décrivant ce phénomène sont analogues à celles de la charge d'un condensateur  $C$  à courant constant  $I$  : on exprimera les analogues de  $I$ ,  $C$  et  $u$  ( $u$  : d.d.p. aux bornes de  $C$ ) et on définira la capacité thermique  $C_{\text{th}}$ .

A.I.3. En pratique,  $R_{\text{th}}$  n'est pas infinie. Montrer alors que l'évolution temporelle de la température  $\theta$  peut être décrite par le schéma équivalent de la figure 2. On notera par la suite  $s = \theta - \theta_{\text{ext}}$ .

A.I.4. Le flux de chaleur  $P$  est supposé proportionnel à la tension de commande  $v$  du système de chauffage (fig. 1).

Établir l'équation différentielle reliant  $s$  à  $v$ .

A.I.5. En déduire que la transmittance  $H_1(p) = S(p)/V(p)$  s'exprime en fonction d'une constante de temps  $\tau$  et d'un gain  $G$  que l'on déterminera.

A.I.6. La source de chaleur est en fait distante de la masse  $m$  d'une longueur  $\ell$ .

A.I.6.1. Sachant que la vitesse de l'écoulement d'air est  $v_{\text{air}}$ , en déduire que la transmittance  $H_{1,T}(p) = S(p)/V(p)$  fait intervenir un retard pur  $T$  que l'on déterminera.

A.I.6.2. Exprimer  $H_{1,T}(p)$ .

A.I.6.3. Représenter l'allure de  $s(t)$  lorsque la commande  $v(t)$  subit une variation en échelon de valeur  $V$ .

A.I.7. On considère une transmittance

$$H_2(p) = \frac{S(p)}{V(p)} = \frac{G}{(1 + \tau_1 p)(1 + \tau_2 p)}.$$

A.I.7.1. Exprimer  $s(t)$  lorsque  $v(t)$  subit une variation en échelon de valeur  $V$ .

A.I.7.2. Représenter l'allure de  $s(t)$ . On précisera essentiellement la forme de la courbe au voisinage de l'origine.

A.I.7.3. Montrer qualitativement que le modèle  $H_2(p)$  réalise une assez bonne approximation de  $H_{1,T}(p)$  pour les faibles valeurs de  $T$ .

**A.II. Identification.**

On considère un système de transmittance

$$H(p) = \frac{G}{1 + \sum_1^N a_n p^n}.$$

Excité par un échelon  $v(t)$  d'amplitude  $V$ , il fournit une réponse  $s(t)$  apériodique (voir fig. 3).

A.II.1. Exprimer  $s(\infty)$  et en déduire l'expression de  $G$ .

A.II.2. On considère  $d_1(t) = s(\infty) - s(t)$

$$\text{et } s_1(t) = \int_0^t d_1(\tau) d\tau.$$

A.II.2.1. Exprimer  $S_1(p)$ .

A.II.2.2. Exprimer  $s_1(\infty)$  et en déduire l'expression de  $a_1$ .

A.II.3. On considère  $d_2(t) = s_1(t) - a_1 s(t)$

$$\text{et } s_2(t) = \int_0^t d_2(\tau) d\tau.$$

A.II.3.1. Exprimer  $S_2(p)$ .

A.II.3.2. Exprimer  $s_2(\infty)$  et en déduire l'expression de  $a_2$ .

A.II.4. Généraliser cet algorithme pour la détermination du paramètre  $a_n$ .

A.II.5. On réalise l'intégration temporelle par la méthode des trapèzes (voir fig 4). On définit  $t = k T_e$ .

$$\text{Soit } f(t) = \int_0^t g(\tau) d\tau.$$

Exprimer  $f_k$  en fonction de  $f_{k-1}$ ,  $g_k$  et  $g_{k-1}$ .

A.II.6. En déduire l'organisation des calculs pour la détermination du paramètre  $a_n$ :

A.II.7. On se propose de déterminer l'approximation d'ordre 1 de  $H(p)$ , soit :

$$H_1(p) = \frac{G}{1 + a_1 p}.$$

à partir de la réponse à un échelon d'amplitude  $V = 1$ .

| $t(s)$ | 0     | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    | 15    | 16    |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $s(t)$ | 0,000 | 0,155 | 0,400 | 0,604 | 0,748 | 0,843 | 0,903 | 0,941 | 0,964 | 0,978 | 0,987 | 0,992 | 0,995 | 0,997 | 0,998 | 0,999 | 1,000 |

A.II.7.1. Déterminer  $G$ .

A.II.7.2. On intègre  $d_1(t)$  par la méthode des trapèzes. Montrer que la détermination de  $s_1(\infty)$  ne fait intervenir qu'une simple somme algébrique.

A.II.7.3. En déduire  $a_1$ .

## B. COMMANDE EN BOUCLE OUVERTE. SIMULATION D'UN SYSTÈME

### B.1. Commande en boucle ouverte.

Le système de transmittance  $H(p) = S(p)/V(p)$  pourra prendre l'une des trois formes suivantes, selon le degré d'approximation retenu :

$$H_1(p) = \frac{G}{1 + \tau p}.$$

$$H_{1,T}(p) = \frac{Ge^{-Tp}}{1 + \tau p}.$$

$$H_2(p) = \frac{G}{(1 + \tau_1 p)(1 + \tau_2 p)}.$$

On se propose de commander ce système en boucle ouverte, selon le schéma de la figure 5, pour que l'ensemble soit équivalent à un modèle  $H_m(p)$ .

B.I.1. Soit  $H(p) = H_1(p)$ .

B.I.1.1. On désire que  $H_m(p) = 1/(1 + \tau_m p)$ .

En déduire  $C(p)$ .

B.I.1.2. L'excitation  $e(t)$  est un échelon de valeur  $E$ . Exprimer  $s(t)$  et  $v(t)$ .

B.I.1.3. Représenter l'allure des courbes  $e(t)$ ,  $v(t)$  et  $s(t)$  pour  $\tau_m = \tau/5$  et  $G = 1$ .

B.I.1.4. Sachant que  $v(t)$  est limité à  $V_{\max}$ , quelle est la valeur maximale de  $E$  compatible avec un fonctionnement linéaire ?

B.I.1.5. Compte tenu de cette limitation, peut-on accélérer à volonté la réponse du système ?

B.I.2. Soit  $H(p) = H_{1,T}(p)$ .

B.I.2.1. Quel modèle  $H_m(p)$  peut-on raisonnablement choisir ?

B.I.2.2. En déduire  $C(p)$ .

B.I.2.3. Représenter l'allure des courbes  $e(t)$ ,  $v(t)$  et  $s(t)$  pour  $\tau_m = \tau/5$ ,  $G = 1$  et  $T = \tau/2$ .

B.I.3. Soit  $H(p) = H_2(p)$ .

B.I.3.1. On désire que  $H_m(p) = 1/(1 + \tau_m p)$ . Exprimer  $C(p)$ .

B.I.3.2. Ce correcteur est-il physiquement réalisable ? En déduire une condition sur  $H_m(p)$ .

3.I.3.3. Montrer que le choix

$$H_m(p) = \frac{1}{1 + 2mp/\omega_0 + p^2/\omega_0^2}$$

conduit à un correcteur réalisable que l'on exprimera.

## B.II Simulation d'un système :

Soit le système :

$$H(p) = \frac{S(p)}{V(p)} = \frac{b_0 + b_1 p + \dots + b_M p^M}{a_0 + a_1 p + \dots + a_{N-1} p^{N-1} + p^N}$$

avec  $M \leq N$ .

On considère la représentation d'état :

$$\dot{\underline{X}} = [\underline{A}] \underline{X} + \underline{B} v$$

$$s = \underline{C}^T \underline{X} + D v$$

$\dot{x}$  représente la dérivation temporelle ( $dx/dt$ ).

$\underline{X}$ ,  $\underline{B}$ ,  $\underline{C}$  : vecteur ;  $[\underline{A}]$  : matrice ;  $D$  : scalaire.

$\underline{C}^T$  représente le transposé de  $\underline{C}$ .

On définit  $\underline{X}^T = [x_1 \dots x_N]$ .

On choisit la base de représentation telle que :

$$X_1(p) = \frac{1}{a_0 + a_1 p + \dots + a_{N-1} p^{N-1} + p^N} V(p)$$

et

$$x_n(t) = \frac{dx_{n-1}(t)}{dt}.$$

On dispose pour simuler le système d'éléments analogiques représentés figure 6.

B.II.1. On considère le cas  $M < N$ .

B.II.1.1. Exprimer  $[\underline{A}]$ ,  $\underline{B}$ ,  $\underline{C}$  et  $D$  dans le cas général.

B.II.1.2. Représenter le schéma analogique de simulation de  $H_1(p)$ .

B.II.1.3. Même question avec  $H_2(p)$ .

B.II.1.4. Proposer une technique de simulation du retard pur dans le cas de  $H_{1,\tau}(p)$ .

B.II.2. On considère le cas  $M = N$ .

B.II.2.1. Exprimer  $[\underline{A}]$ ,  $\underline{B}$ ,  $\underline{C}$  et  $D$  pour  $N = 1$  et  $N = 2$ .

B.II.2.2. En déduire le schéma analogique de simulation de

$$C_1(p) = \frac{c_0 + c_1 p}{1 + d_1 p}.$$

B.II.2.3. Même question avec

$$C_2(p) = \frac{c_0 + c_1 p + c_2 p^2}{1 + d_1 p + d_2 p^2}.$$

B.II.3. En numérique, on approche :

$$\dot{x}(t) \text{ par } \frac{x(t + Te) - x(t)}{Te} = \frac{x_{k+1} - x_k}{Te}$$

avec  $t = kTe$

pour intégrer le système différentiel (méthode d'Euler).

B.II.3.1. En déduire la méthode numérique de simulation de  $C_1(p)$ .

B.II.3.2. Même question avec  $C_2(p)$ .

## C. COMMANDE PAR MODÈLE INTERNE

### C.I. Principe.

La commande en boucle ouverte de la figure 5 est remplacée par le système bouclé de la figure 7.  $H(p)$  et  $d(t)$  représentent respectivement la transmittance du système à asservir et la perturbation agissant sur sa sortie;  $\hat{H}(p)$  est un modèle du système, identifié en A.II. et simulé en B.II.  $C(p)$  est le correcteur déterminé pour un fonctionnement en boucle ouverte (fig. 5 et question B.I.) et réalisé selon B.II.

$u(t)$  représente la fonction échelon unité.

C.I.1. On se place dans le cas idéal :  $\hat{H}(p) = H(p)$  et  $d(t) = 0$ .

C.I.1.1. Quelle est alors la valeur de  $w(t)$ ?

C.I.1.2. En déduire que le système de commande par modèle interne est équivalent à la configuration en boucle ouverte de la figure 5.

C.I.2. On considère le cas général  $\hat{H}(p) \neq H(p)$  et  $d(t) \neq 0$ .

C.I.2.1. Exprimer  $\varepsilon(p)$  en fonction de  $E(p)$  et  $S(p)$ .

C.I.2.2. En déduire  $S(p)$  en fonction de  $E(p)$  et  $D(p)$ .

C.I.3. Soient :

$$H(p) = \frac{G}{1 + \tau p}; \quad \hat{H}(p) = \frac{\hat{G}}{1 + \hat{\tau} p}; \quad H_m(p) = \frac{\lambda}{1 + \tau_m p};$$

$C(p)$  est synthétisé à partir de  $\hat{H}(p)$ , qui représente la connaissance de  $H(p)$ .

C.I.3.1. Exprimer  $C(p)$ .

C.I.3.2. Soient  $e(t) = Eu(t)$  et  $d(t) = 0$ . On désire que  $s(\infty) = E$ . Comment doit-on choisir  $\lambda$  pour qu'il en soit ainsi?

C.I.3.3. Soient  $e(t) = 0$  et  $d(t) = Du(t)$ . Montrer que le choix précédent de  $\lambda$  permet d'obtenir  $s(\infty) = 0$ . Conclusion?

C.I.3.4. On suppose que  $\hat{G} = G$  et  $\hat{\tau} = \tau$ . Soient  $e(t) = 0$  et  $d(t) = Du(t)$ . Déterminer  $s(t)$  et représenter son allure. Conclusion?

**C.II. Équivalence commande par modèle interne/boucle conventionnelle.**

On se propose de démontrer l'équivalence des deux schémas de commande de la figure 8.

C.II.1. Exprimer  $V(p)$  en fonction de  $E(p)$ ,  $S(p)$ ,  $C(p)$  et  $\hat{H}(p)$ .

C.II.2. Montrer que l'on peut écrire  $V(p) = C'(p)(E(p) - S(p))$  et en déduire  $C'(p)$ .

C.II.3. On considère

$$H(p) = \frac{G}{1 + \tau p}; \quad \hat{H}(p) = \frac{\hat{G}}{1 + \hat{\tau} p}; \quad H_m(p) = \frac{1}{1 + \tau_m p}.$$

$C(p)$  est déterminé selon la question C.I.3.

C.II.3.1. Exprimer  $C'(p)$ .

C.II.3.2. Montrer que  $C'(p)$  est un correcteur P.I. tel que :

$$C'(p) = K_p + 1/T_i p$$

Exprimer  $K_p$  et  $T_i$ .

C.II.3.3. Justifier grâce à cette équivalence les résultats des questions C.I.3.2. et C.I.3.3.

C.II.4. On considère

$$H(p) = \frac{G e^{-T_p}}{1 + \tau p}; \quad \hat{H}(p) = \frac{\hat{G} e^{-\hat{T}_p}}{1 + \hat{\tau} p}; \quad H(p) = \frac{e^{-T_p}}{1 + \tau_m p}.$$

C.II.4.1. Exprimer  $C'(p)$ .

C.II.4.2. Représenter un mode de réalisation de  $C'(p)$ .

C.II.4.3. Quel est le nom usuel attribué à ce correcteur particulier ?

**D. ROBUSTESSE. SATURATION DE LA COMMANDE****D.I. Robustesse.**

On étudie à présent la désadaptation entre le système et son modèle.

Soient :

$$H(p) = \frac{G}{(1 + \tau p)(1 + \alpha p)} \quad \text{et} \quad \hat{H}(p) = \frac{G}{1 + \tau p}.$$

On a choisi pour la synthèse de  $C(p)$  un modèle  $H_m(p) = \frac{1}{1 + \tau_m p}$ .

On suppose pour simplifier que  $d(t) = 0$ .

D.I.1. Exprimer  $C(p)$ .

D.I.2. Exprimer  $S(p)/E(p) = H_{BF}(p)$ .

D.I.3. Montrer que  $H_{BF}(p)$  peut être représenté par un système du deuxième ordre caractérisé par son amortissement  $m$  et sa pulsation propre  $\omega_0$ . Exprimer  $m$  et  $\omega_0$ .



D.I.4. La non-stationnarité du système est caractérisée par la constante de temps  $\alpha$ . Justifier cette caractérisation.

Que peut-on dire du comportement de la boucle fermée lorsque  $\alpha$  augmente ?

D.I.5. On a choisi  $\tau_m = \tau / 10$ . Quelle est la valeur maximale de  $\alpha$  (soit  $\alpha_{\max}$ ) telle que  $m = 0,4$  ?

D.I.6. Pour  $\alpha = \alpha_{\max}$ , comment doit-on choisir  $\tau_m$  pour que  $m \geq 1$  ?

D.I.7. Conclusion quant à la robustesse de la commande par modèle interne ?

## D.II. Saturation de la commande avec modèle interne.

Soient :

$$H(p) = \frac{G}{1 + \tau p} \quad \text{et} \quad \hat{H}(p) = \frac{G}{1 + \tau_m p} \quad \text{avec} \quad H(p) = \frac{1}{1 + \tau_m p}.$$

Le système est affecté d'une non-linéarité statique « N.L. » représentée figure 9. On a inclus cette non-linéarité dans la simulation du modèle (voir fig 10).

D.II.1. Justifier physiquement cette non-linéarité de la commande en se reportant au schéma de la figure 1.

D.II.2. Sachant que  $\hat{H}(p) = H(p)$ , montrer que l'effet d'une saturation de la commande peut être étudié en boucle ouverte.

D.II.3. On considère  $\tau_m = \tau / 5$  et  $G = 1$ . On applique un échelon de valeur  $E = V_{\max} / 2$  à  $t = 0$ , le système et son modèle étant initialement au repos.

D.II.3.1. Pour  $t \geq 0$ , exprimer  $v(t)$ ,  $v'(t)$  et  $s(t)$ .

D.II.3.2. Soit  $t_1$  l'instant où disparaît la saturation. Déterminer  $t_1$ .

D.II.3.3. Exprimer  $s(t)$  pour  $t > t_1$  (on pourra effectuer le changement de variable  $t' = t - t_1$ ).

D.II.3.4. Représenter l'allure des graphes de  $v(t)$ ,  $v'(t)$  et  $s(t)$ .  
Conclusion ?

## D.III. Saturation de la commande avec régulateur P.I.

Le système est à présent commandé par un régulateur P.I. (voir fig. 11) avec :

$$H(p) = \frac{G}{1 + \tau p}.$$

D.III.1. Déterminer les valeurs de  $K_p$  et  $T_i$  pour que le système en boucle fermée (en régime linéaire) se comporte comme :

$$H_m(p) = \frac{1}{1 + \tau_m p}$$

avec  $\tau_m = \tau / 5$  et  $G = 1$ .

- D.III.2. On applique un échelon de valeur  $E = V_{\max} / 2$  à  $t = 0$ , le système et l'intégrateur étant initialement au repos.
- D.III.2.1. Montrer que la commande entre en saturation.
  - D.III.2.2. Pour  $t > 0$ , exprimer  $s(t)$ .
  - D.III.2.3. Même question avec  $v_p(t)$ .
  - D.III.2.4. Même question avec  $v_i(t)$ .
  - D.III.2.5. En déduire  $v(t)$  pour  $t > 0$ .
- D.III.3. Soit  $t_2$  l'instant où disparaît la saturation. On définit  $t' = t - t_2$ .
- D.III.3.1. Quel est l'état du système à  $t' = 0$ ?
  - D.III.3.2. Montrer que l'étude du système à partir de  $t' = 0$  peut s'effectuer sur le schéma équivalent de la figure 12 où la valeur initiale de l'intégrateur est remplacée par une perturbation  $d'$  constante.
  - D.III.3.3. Exprimer  $s(t')$ .
  - D.III.3.4. Justifier qualitativement que  $s(t')$  présente une valeur maximale.
  - D.III.3.5. Représenter l'allure de  $s(t')$ .
- D.III.4. Comparer les comportements de  $s(t)$  en commande par modèle interne et en régulation P.I. respectivement pour  $t > t_1$  et  $t > t_2$ .
- D.III.5. En déduire l'intérêt de la commande par modèle interne par rapport à la régulation de type P.I.

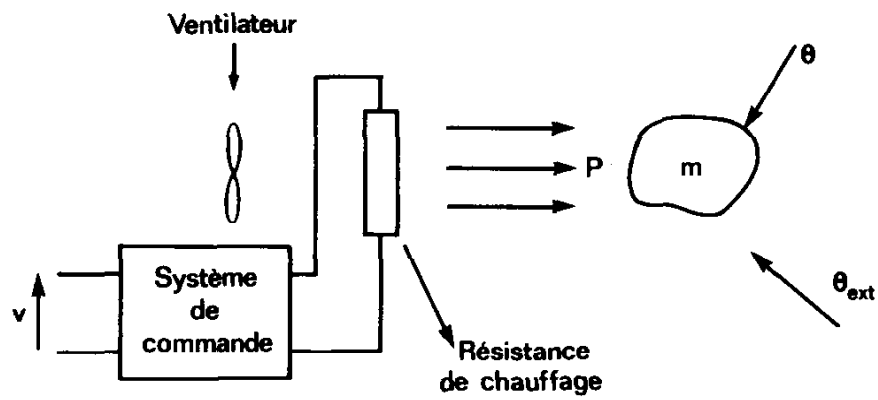


Figure 1

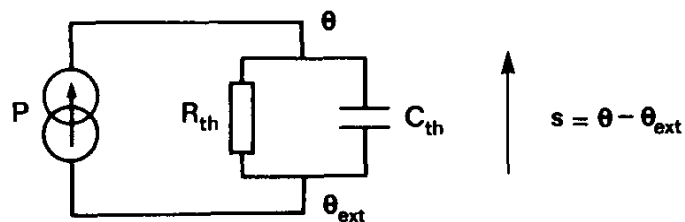


Figure 2

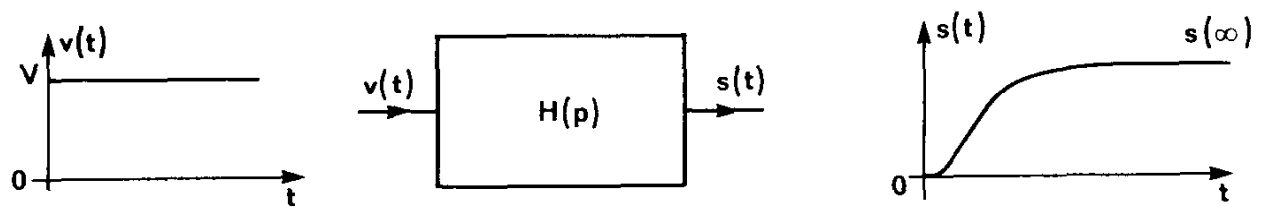


Figure 3

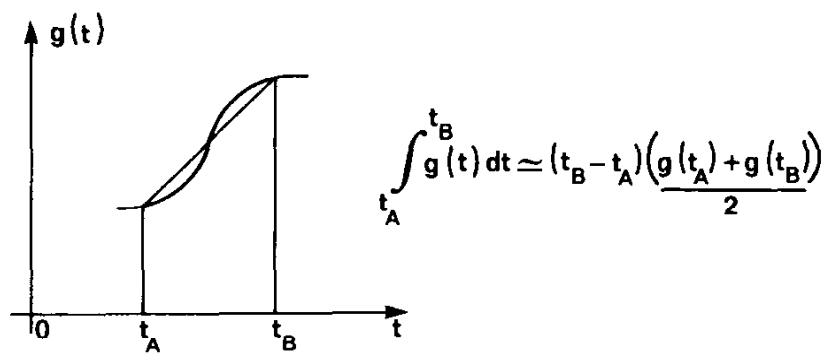


Figure 4

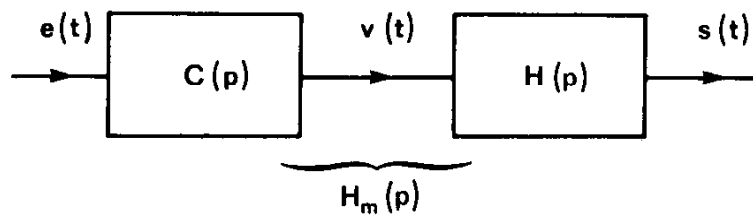


Figure 5

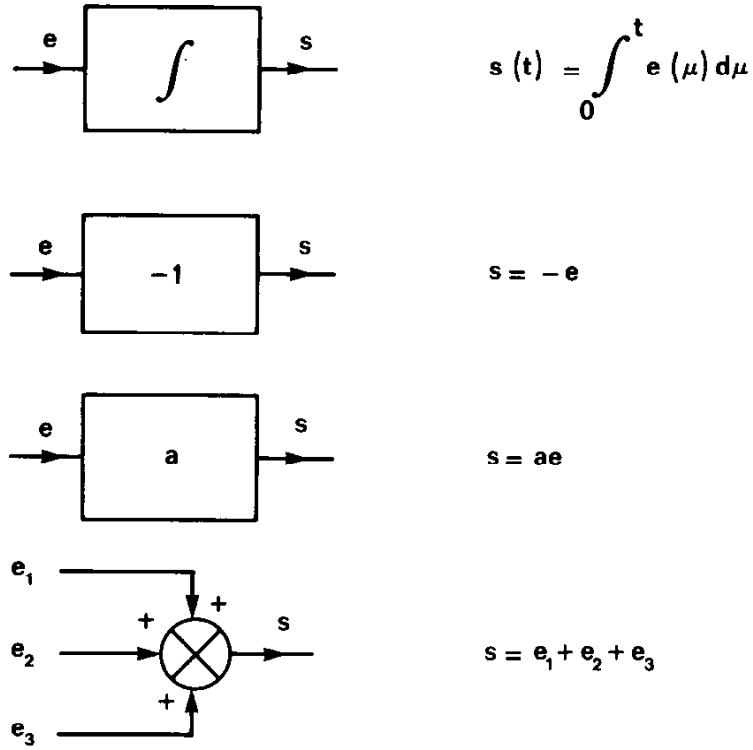


Figure 6

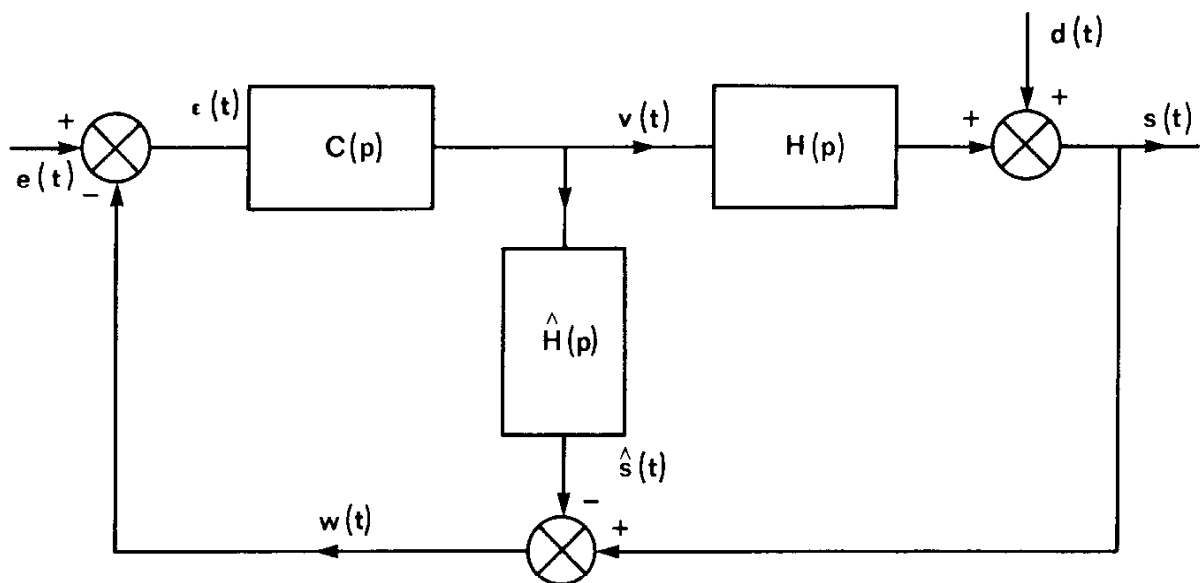


Figure 7

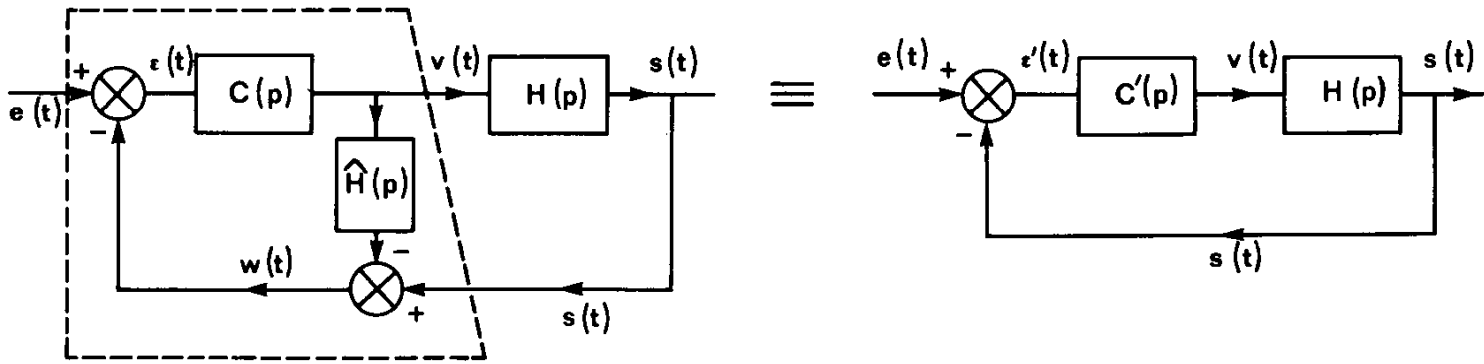


Figure 8

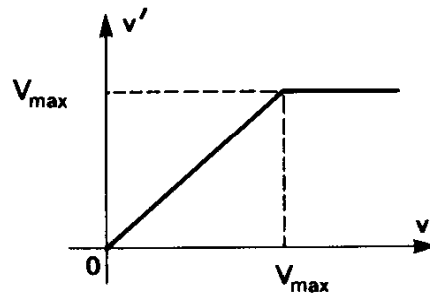


Figure 9

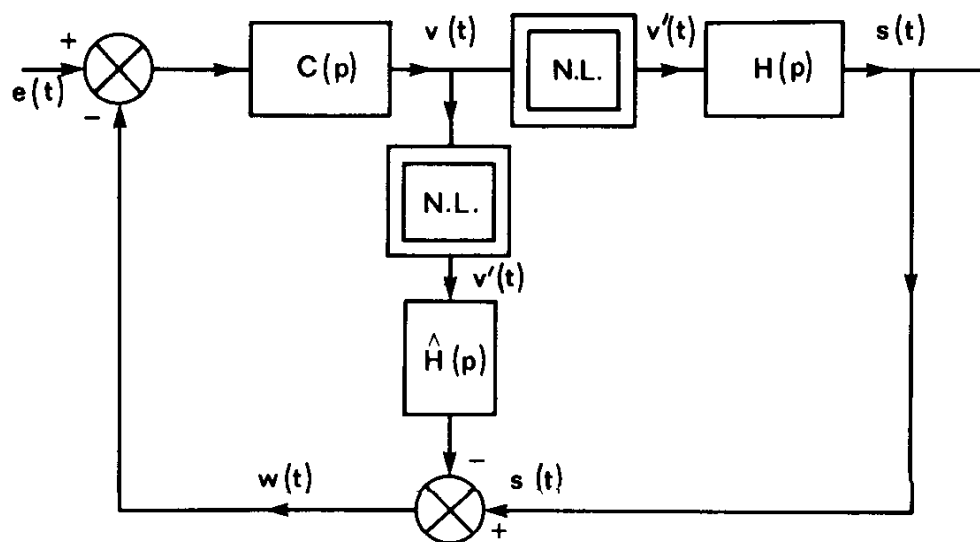


Figure 10

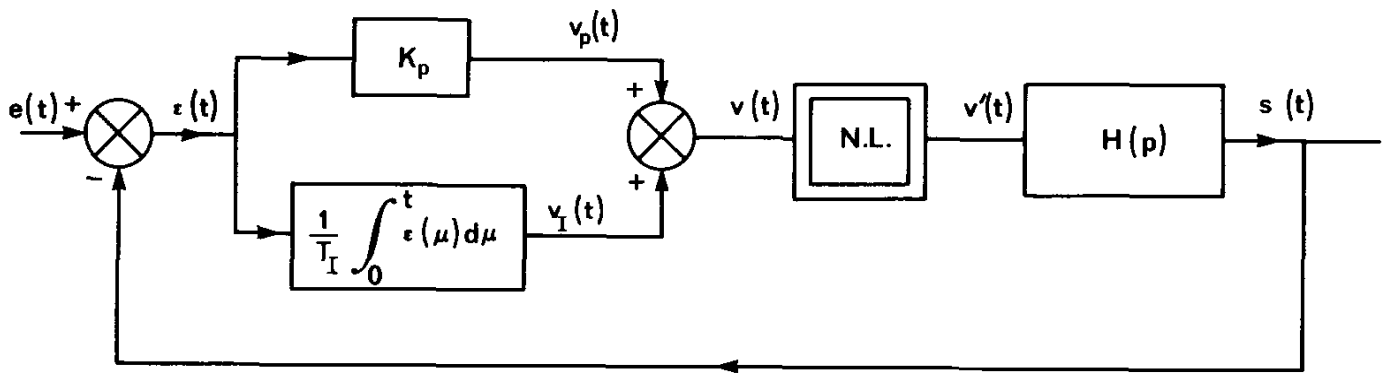


Figure 11

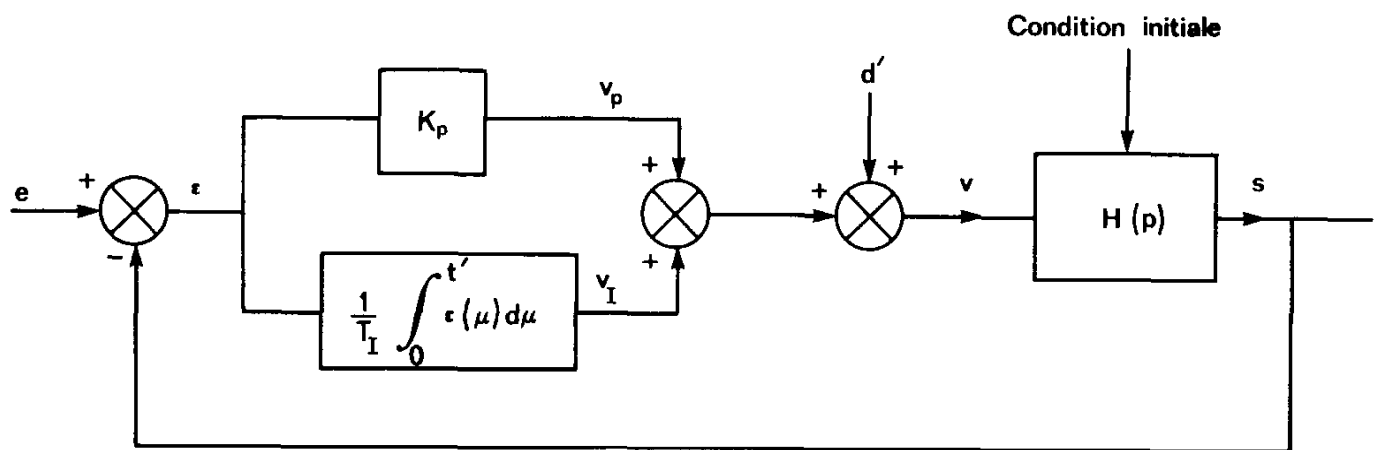


Figure 12