

SESSION DE 1995

**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 est interdit.

Les différentes parties, A1, A2, A3, B1, B2, B3, B4, B5 et B6 sont très largement indépendantes.

ONDES STATIONNAIRES, MODES PROPRES ET RÉSONANCE

Lorsque l'énoncé demande de décrire brièvement une expérience, il s'agit d'indiquer sur une figure le schéma du dispositif, d'indiquer ce que fait l'expérimentateur, ce qu'il observe et les conclusions qu'il tire de ses observations.

Données numériques.

Célérité des ondes électromagnétiques dans le vide : $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Permittivité diélectrique du vide : $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ SI}$.

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

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

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

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

Masse de l'électron : $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$.

Quelques formules utiles.

Trigonométrie : $4\sin^3 x = 3\sin x - \sin(3x)$.

Double produit vectoriel : $\vec{A} \wedge (\vec{B} \wedge \vec{C}) = (\vec{A} \cdot \vec{C}) \vec{B} - (\vec{A} \cdot \vec{B}) \vec{C}$.

Double rotationnel : $\overline{\text{rot}}(\overline{\text{rot}} \vec{A}) = \overline{\text{grad}}(\text{div} \vec{A}) - \overline{\Delta} \vec{A}$.

Laplacien-vecteur d'un vecteur : $\vec{A} = A_x \vec{u}_x + A_y \vec{u}_y + A_z \vec{u}_z$
 $\overline{\Delta}(\vec{A}) = (\Delta A_x) \vec{u}_x + (\Delta A_y) \vec{u}_y + (\Delta A_z) \vec{u}_z$.

PARTIE A

ONDES STATIONNAIRES, MODES PROPRES ET RÉSONANCE EN MÉCANIQUE

A.1. OSCILLATEURS COUPLÉS.

- A.1.a. Décrire brièvement une expérience mettant en évidence les régimes libres d'oscillation de deux oscillateurs couplés en mécanique. Dégager la notion de *mode propre* (définition et mise en évidence). Dans le cas d'oscillateurs faiblement couplés qu'observe-t-on lorsque à la date $t = 0$, on écarte un seul des oscillateurs de sa position de repos ; qu'illustre cette observation ? Quelle est l'influence qualitative des frottements (supposés faibles) ?
- A.1.b. Décrire brièvement une expérience permettant d'étudier la réponse en régime sinusoïdal forcé de fréquence f de deux oscillateurs couplés en mécanique. Tracer l'allure des graphes donnant l'amplitude des oscillateurs en fonction de la fréquence f et dégager la notion de *résonance* et d'*antirésonance*. Quelle est l'influence qualitative des frottements (supposés faibles) ?
- A.1.c. On considère la chaîne d'oscillateurs couplés représentée sur la figure 1. Tous les points matériels M_n ont même masse m ; à l'équilibre ils sont confondus avec les points A_n d'abscisse na où n est un entier quelconque et a une constante donnée ; hors d'équilibre, ils sont susceptibles de se déplacer le long de Ox et on note leur abscisse $x_n(t) = na + u_n(t)$.

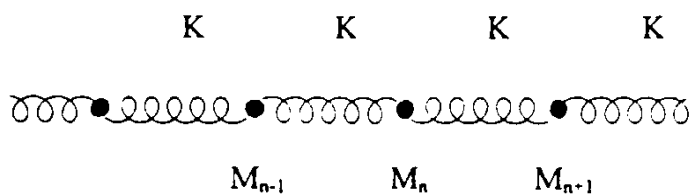


Figure 1

Chaque masse est reliée à ses deux voisines par des ressorts de même longueur à vide égale à a et de même raideur K . On ne tient pas compte de la pesanteur. u_n est assez petit pour qu'il n'y ait pas de choc entre deux points matériels M_n voisins.

- A.1.c.1. Établir l'équation différentielle du mouvement de M_n et la mettre sous la forme

$$\frac{d^2 u_n}{dt^2} + \omega_0^2 \frac{2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}}{2} = 0. \text{ Donner l'expression de } \omega_0 \text{ (en fonction de } m$$

et K) et sa dimension.

- A.1.c.2. La chaîne est infinie ($-\infty < n < +\infty$). On fait l'*approximation des milieux continus*, c'est-à-dire qu'on définit une fonction $u(x, t)$ variant très peu à l'échelle de a et telle que $u_n(t) = u(x = na, t)$.

En faisant un développement de Taylor pour $u_{n+1}(t) - u_n(t) = u(x + a, t) - u(x, t)$ et pour $u_{n-1}(t) - u_n(t) = u(x - a, t) - u(x, t)$ (à l'ordre 2 en a), montrer que $u(x, t)$ est solution d'une équation de propagation de d'Alembert de la forme

$$c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \text{ où } c \text{ est une constante à exprimer en fonction de } a \text{ et } \omega_0.$$

A.2. CORDE VIBRANTE.

A.2.a. Expérience de la corde de Melde.

Décrire brièvement le dispositif de l'expérience de la corde de Melde. Qu'observe-t-on suivant les valeurs de la fréquence f d'excitation de la corde ?

À quelles(s) mesure(s) quantitative(s) peut donner lieu cette expérience ?

A.2.b. Équation des cordes vibrantes.

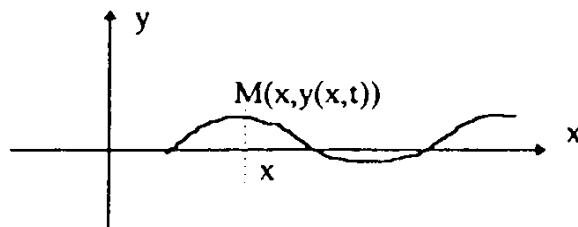


Figure 2

On considère (fig. 2) une corde vibrante de masse linéique μ , sans élasticité et sans torsion, se déformant faiblement au voisinage d'un axe Ox : à l'ordre d'approximation considéré, le point M qui a pour coordonnées $(x, 0)$ au repos passe au point de coordonnées $(x, y(x, t))$: le déplacement $y(x, t)$ est un infiniment petit d'ordre un ainsi que l'angle $\alpha(x, t) = \frac{\partial y}{\partial x}$ que fait la corde au point d'abscisse x avec l'axe Ox .

Si on coupe fictivement la corde au point d'abscisse x (fig. 3), la partie droite de la corde exerce sur la partie gauche une force $T(x)$ tangente à la corde et la partie gauche exerce sur la partie droite la force opposée $-T(x)$.

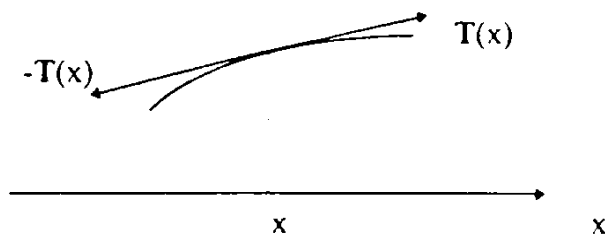


Figure 3

On ne tient pas compte de la pesanteur.

A.2.b.1. En exploitant le principe fondamental de la dynamique pour un élément de corde compris entre les abscisses x et $x + dx$, montrer que $T_x(x)$ est indépendante de x (on note sa valeur constante T) et que $y(x, t)$ est solution d'une équation de propagation de d'Alembert de la forme $c^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0$ où c est une constante à exprimer en fonction de T et μ .

A.2.b.2. Donner, *sans démonstration*, la forme générale des solutions de cette équation. Définir la notion d'onde *progressive* et donner dans ce cas la signification physique de c .

A.2.b.3. Proposer des valeurs numériques réalistes pour T et μ et calculer un ordre de grandeur de c .

A.2.c. Modes propres.

Dans cette question, la corde est fixée à ses deux extrémités $x = 0$ et $x = L$. Elle n'est soumise à aucune excitation aux dates positives, mais on lui donne une forme $y(x, t = 0)$ à la date 0 et on l'abandonne sans vitesse initiale, c'est-à-dire que $\frac{\partial y}{\partial t}(x, t = 0) = 0$.

A.2.c.1. On cherche une solution du type **mode propre**, c'est-à-dire de la forme $y(x, t) = f(x) \cdot \cos(\omega t)$.

Montrer que $f(x)$ est de la forme $A \sin\left(\frac{\omega x}{c}\right)$ et que les seules pulsations possibles sont

de la forme $\omega_n = n \cdot \omega_1$ avec n entier ; exprimer la pulsation ω_1 du mode fondamental en fonction de L et c .

Quel lien peut-on faire avec la notion de mode propre pour des oscillateurs couplés ?

A.2.c.2. Écrire une superposition quelconque de modes propres à la date $t = 0$ et vérifier que l'expression de $y(x, t)$ prend la forme d'une série de Fourier en x de période $2L$ et impaire.

Si on suppose par exemple que $y(x, 0) = 4b \sin^3\left(\frac{\pi x}{L}\right)$, déterminer $y(x, t)$.

Plus généralement pour $y(x, 0)$ quelconque, comment construit-on $y(x, t)$ à partir des modes propres ? Comment expliquez-vous que le mode fondamental domine assez rapidement les harmoniques ?

A.2.d. Ondes stationnaires – Résonance.

Dans cette question, la corde est fixée à l'extrémité $x = L$ et on impose avec un vibreur un déplacement sinusoïdal $y(0, t) = b \cos(\omega t)$ à l'extrémité $x = 0$. On cherche en régime sinusoïdal forcé des solutions du type **ondes stationnaires**, c'est-à-dire de la forme $y(x, t) = f(x) \cdot \cos(\omega t)$.

A.2.d.1. Comparer brièvement les ondes progressives et les ondes stationnaires.

A.2.d.2. On suppose d'abord que $\sin\left(\frac{\omega L}{c}\right) \neq 0$.

Écrire l'équation différentielle dont est solution $f(x)$ et les conditions aux limites en $x = 0$ et $x = L$; en déduire l'expression de $f(x)$ en fonction de ω , c , b , L et x .

Définir la notion de nœud et de ventre de vibration ; quelle est la distance entre deux nœuds successifs ? Le point d'abscisse $x = 0$ est-il un nœud ?

Montrer que ces solutions sont aussi la superposition de deux ondes planes progressives et interpréter concrètement.

A.2.d.3. Montrer que pour certaines valeurs particulières de la pulsation qu'on précisera, il y a **résonance**. Justifier qu'alors on peut considérer que l'extrémité $x = 0$ est un nœud de vibration.

Comparer les pulsations de résonance aux pulsations des modes propres et commenter en liaison avec A.1.a. et A.1.b.

Quelle est l'amplitude des ventres à la résonance ? Indiquer brièvement comment il faut améliorer le modèle pour interpréter de manière plus réaliste l'expérience de la corde de Melde.

A.3. Puits DE POTENTIEL EN MÉCANIQUE QUANTIQUE.

On envisage le mouvement en mécanique quantique d'une particule de masse m dans un potentiel $V(x)$ à une dimension ; ce mouvement est décrit par la fonction d'onde $\psi(x, t)$.

A.3.a. États stationnaires.

Rappeler l'équation de Schrödinger dont est solution $\psi(x, t)$.

On s'intéresse à un état tel que $\psi(x, t) = \phi(x) \cdot \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)$. Pourquoi dit-on d'un tel état qu'il est *stationnaire* ?

Établir l'équation de Schrödinger dont est solution $\phi(x)$.

A.3.b. Puits de potentiel infini.

On suppose le puits de potentiel infini, c'est-à-dire que $V(x < 0) = V(x > L) = +\infty$ et $V(0 < x < L) = 0$ conformément à la figure 4.

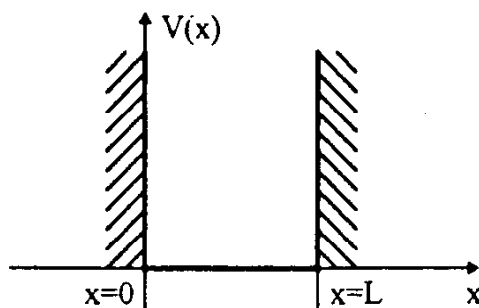


Figure 4

A.3.b.1. Quelles sont les conditions aux limites imposées en $x = 0$ et en $x = L$? Déterminer les états propres, c'est-à-dire les solutions $\phi_n(x)$ et les énergies correspondantes E_n en faisant apparaître un nombre quantique n . On normalisera les fonctions $\phi_n(x)$.

A.3.b.2. Représenter les graphes de $\phi_1(x)$, $\phi_2(x)$ et $\phi_3(x)$; comparer avec les modes propres de la corde de Melde obtenus en A.2.c. pour $n = 1$, $n = 2$ et $n = 3$.

A.3.b.3. On envisage la superposition $\psi(x, t) = \frac{\psi_1(x, t) + \psi_3(x, t)}{\sqrt{2}}$ des deux états stationnaires $n = 1$ et $n = 3$. Décrire brièvement l'évolution temporelle de la densité de probabilité de présence de la particule au point d'abscisse $x = \frac{L}{2}$.

A.3.b.4. Calculer l'énergie, en électronvolts, du niveau fondamental de l'électron dans les deux cas suivants :

- atome d'hydrogène : on supposera que $L = 0,1 \text{ nm}$;
- puits quantique semi-conducteur : on supposera que $L = 10 \text{ nm}$ et que la masse effective de l'électron dans le semi-conducteur est $m' = 0,07 m_e$. Comparer cette seconde valeur à l'énergie thermique $k_B T$ à 300 K . Quelle serait la longueur d'onde d'un rayonnement électromagnétique correspondant à une transition entre les deux premiers niveaux électroniques dans le puits ?

A.3.c. Puits de potentiel fini.

Dans le cas d'un puits de potentiel fini, c'est-à-dire tel que $V\left(x < -\frac{L}{2}\right) = V\left(x > \frac{L}{2}\right) = V_0$ et $V\left(-\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}\right) = 0$ (cf. fig. 5), on s'intéresse aux états stationnaires liés, c'est-à-dire d'énergie $E < V_0$.

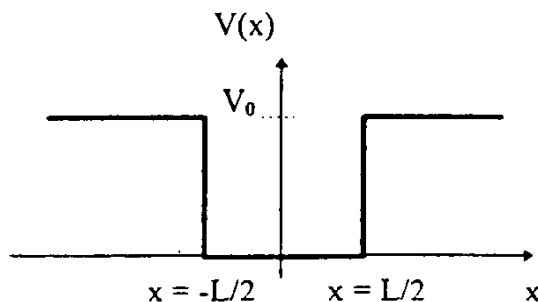


Figure 5

On donne (fig. 6) ci-dessous l'allure du graphe de $\phi(x)$ pour l'état fondamental :

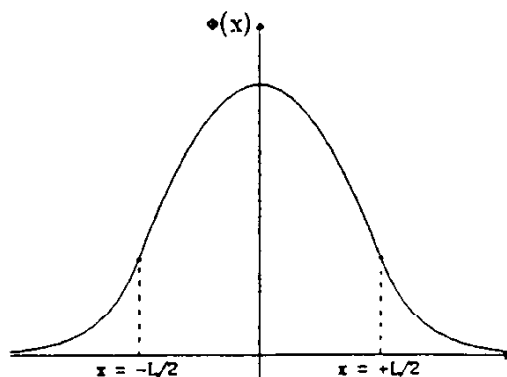


Figure 6

- A.3.c.1. Résoudre l'équation de Schrödinger pour $x < -\frac{L}{2}$ et $x > \frac{L}{2}$ et justifier l'allure du graphe de $\phi(x)$ pour $x < -\frac{L}{2}$ et $x > \frac{L}{2}$.
- A.3.c.2. Quelles sont les conditions aux limites en $x = -\frac{L}{2}$ et $x = \frac{L}{2}$? Comment se traduisent-elles sur le graphe de $\phi(x)$?
- A.3.c.3. Pour $-\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}$, on admet *en première approximation* que $\phi(x) = A \cos(kx)$ avec $E_F = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. À l'aide du graphe de $\phi(x)$, prévoir si l'énergie E_F de l'état fondamental est plus faible ou plus forte que dans le cas d'un puits infini.
- A.3.c.4. On suppose que $V_0 - E_F = 0,4 \text{ eV}$. Évaluer la largeur de la barrière séparant deux puits identiques successifs pour que ceux-ci présentent un couplage significatif (la particule est un électron). Qu'advient-il du niveau E_F si les puits sont couplés ?

PARTIE B

**ONDES STATIONNAIRES, MODES PROPRES
ET RÉSONANCE EN ÉLECTROMAGNÉTISME**

B.1. PROPAGATION DES ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES DANS LE VIDE.

B.1.a. Équation d'ondes.

Rappeler les équations de Maxwell dans le vide en l'absence de toute densité volumique de charges ($\rho = 0$) ou de courants ($\mathbf{j} = 0$).

Définir l'opérateur *d'Alembertien* \square et établir les équations de propagation des champs \mathbf{E} et \mathbf{B} .

On s'intéresse à une quelconque des six composantes $E_x(x, y, z, t)$, $E_y(x, y, z, t)$, $E_z(x, y, z, t)$, $B_x(x, y, z, t)$, $B_y(x, y, z, t)$, $B_z(x, y, z, t)$, qu'on note $f(x, y, z, t)$. De quelle équation (\mathbf{E}) est solution $f(x, y, z, t)$?

Définir pour $f(x, y, z, t)$ la notion d'onde *plane* se propageant dans la direction \vec{u}_i . Exprimer sa célérité c en fonction de ϵ_0 et μ_0 . Quel est le statut actuel de c en métrologie ? Quelle est l'unité du système SI qui est fixée par le choix de μ_0 ?

B.1.b. Structure des ondes planes progressives monochromatiques polarisées rectilignement.

On s'intéresse dans cette partie à un cas particulier d'une onde électromagnétique plane progressive de la forme :

$$\{\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - kx), \quad \mathbf{B} = \mathbf{B}_0 \cos(\omega t - kx - \phi)\}$$

où \mathbf{E}_0 et \mathbf{B}_0 sont des vecteurs constants, ϕ une constante donnée et $k = \frac{\omega}{c}$.

Définir la *direction de propagation* \mathbf{u} de cette onde.

Définir la *direction de polarisation* de cette onde.

En exploitant par exemple les équations de Maxwell en notation complexe, préciser la structure de cette onde : *transversalité* des ondes ; relation entre \mathbf{E} , \mathbf{B} et \mathbf{u} . Faire une figure.

Définir l'impédance d'onde \underline{Z} pour une telle onde. Calculer la valeur numérique de $|\underline{Z}|$.

Citer un exemple usuel d'ondes *longitudinales* dans un autre domaine de la physique.

B.2. RÉFLEXION SUR UN PLAN MÉTALLIQUE CONDUCTEUR PARFAIT. ONDES STATIONNAIRES.

B.2.a. Effet de peau dans un conducteur.

Rappeler brièvement en quoi consiste l'effet de peau dans un conducteur métallique.

On rappelle que l'épaisseur de peau d'un métal de conductivité γ vaut $\delta = \left(\frac{2}{\mu_0 \gamma \omega} \right)^{1/2}$. Donner un ordre de grandeur de γ pour le cuivre et un ordre de grandeur de la longueur d'onde λ d'une onde radio ; calculer dans ce cas un ordre de grandeur de δ et commenter.

Expliquer pourquoi il faut éviter d'utiliser des plats métalliques pour réchauffer des aliments dans un four à micro-ondes.

B.2.b. Conditions aux limites imposées par un conducteur parfait.

Définir la notion de conducteur *parfait*. Dans quel cas est-il réaliste de considérer un métal réel comme un conducteur parfait ?

Que peut-on dire des champs \mathbf{E} et \mathbf{B} dans un conducteur parfait ?

On considère (fig. 7) une interface vide-conducteur parfait en présence de charges surfaciques σ et de courants surfaciques \mathbf{j}_s ; on note \mathbf{n} le vecteur normal. Donner sans démonstration les quatre relations de passage concernant les composantes tangentielles et normales des champs \mathbf{E} et \mathbf{B} à l'interface. Comment se simplifient ces relations compte tenu des valeurs de \mathbf{E} et \mathbf{B} dans le conducteur parfait ?

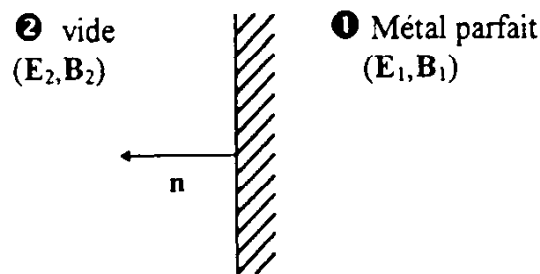


Figure 7

Les valeurs de σ et \mathbf{j}_s étant quelconques, quelles sont en définitive les seules conditions aux limites imposées par un conducteur parfait ?

B.2.c. Réflexion d'une OPPM sur un plan métallique conducteur parfait.

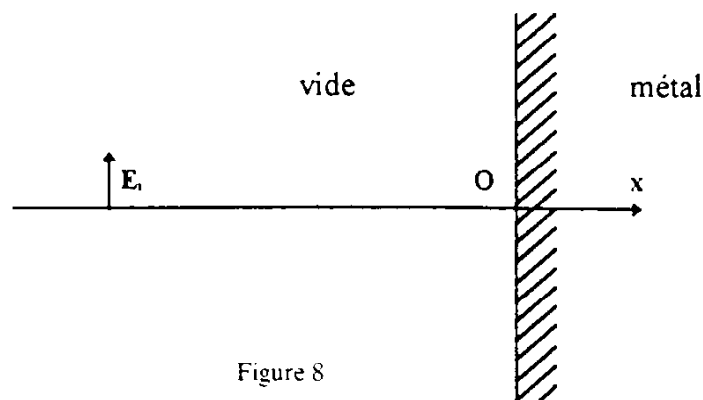


Figure 8

On considère (fig. 8) une onde électromagnétique plane progressive monochromatique polarisée rectilignement telle que $\mathbf{E}_i = E_0 \cos(\omega t - kx) \cdot \mathbf{u}_y$, incidente sur le plan métallique conducteur parfait confondu avec le plan $x = 0$. On cherche dans le domaine $x < 0$ un champ $E_0 \cos(\omega t - kx) \cdot \mathbf{u}_y + \bar{\mathbf{E}}'_0 \cos(\omega t + kx)$.

Donner brièvement la signification physique de cette superposition d'ondes.

Déterminer $\bar{\mathbf{E}}'_0$ et en déduire une expression factorisée de \mathbf{E} .

Déterminer l'expression factorisée correspondante pour \mathbf{B} .

Préciser sur une figure la structure de ces ondes stationnaires : positions des nœuds et ventres de \mathbf{E} , des nœuds et ventres de \mathbf{B} .

Calculer le vecteur de Poynting en tout point, puis sa valeur moyenne temporelle sur une période et conclure.

B.3. LIGNE BIFILAIRE : IMPÉDANCE ET TAUX D'ONDES STATIONNAIRES.

B.3.a. Dispositif expérimental : fils de Lècher.

Décrire brièvement l'expérience des fils de Lècher.

Préciser notamment le principe de fonctionnement du détecteur de champ électrique et du détecteur de champ magnétique.

À quelle(s) mesure(s) quantitative(s) peut donner lieu cette expérience ?

B.3.b. Équation d'ondes – Impédance.

Soit une ligne bifilaire d'axe $x'x$. On modélise (fig. 9) une tranche de ligne comprise entre les abscisses x et $x + dx$ par le schéma de la figure 9 comportant une inductance Λdx et une capacité Γdx . On admet que $\Lambda\Gamma = \frac{1}{c^2}$.

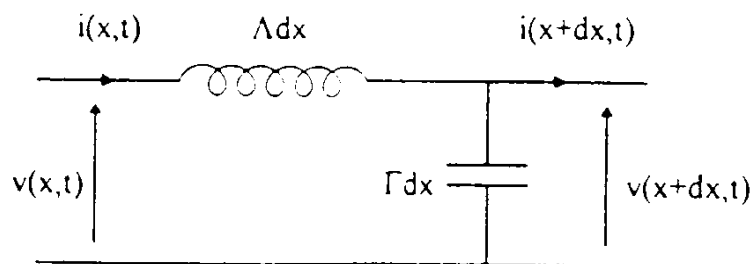


Figure 9

On traite ce circuit dans l'approximation des régimes quasi permanents avec des courants $i(x, t)$ et $i(x + dx, t)$ et des tensions $v(x, t)$ et $v(x + dx, t)$.

À quelle condition peut-on faire cette approximation ?

Établir deux équations couplées, l'une entre $\frac{\partial i}{\partial t}$ et $\frac{\partial v}{\partial x}$ et l'autre entre $\frac{\partial i}{\partial x}$ et $\frac{\partial v}{\partial t}$.

En déduire que i et v sont solutions d'une équation de d'Alembert avec la célérité c .

Montrer que pour des solutions de la forme $i = f(x - ct)$ et $v = g(x - ct)$, le rapport $\frac{v}{i}$ est une constante qu'on appelle *impédance caractéristique* Z_c de la ligne : exprimer Z_c en fonction de Λ et Γ .

B.3.c. Réflexion sur une charge.

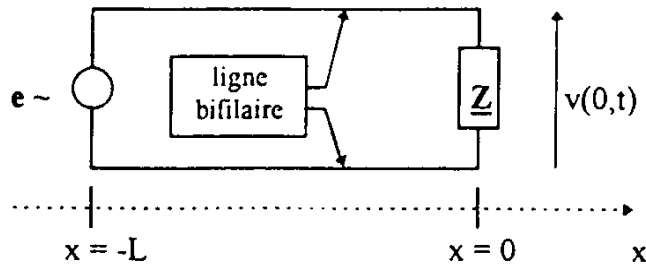


Figure 10

La ligne bifilaire est alimentée en $x = -L$ en régime sinusoïdal de pulsation ω . On cherche en notation complexe des solutions de la forme :

$$\underline{i}(x, t) = A \exp(j(\omega t - kx)) + \rho A \exp(j(\omega t + kx)).$$

La ligne se termine en $x = 0$ sur une charge d'impédance complexe $\underline{Z} = Z \exp(j\phi)$, c'est-à-dire que $\underline{v}(0, t) = \underline{Z} \underline{i}(0, t)$ (fig. 10).

B.3.c.1. Coefficient de réflexion et taux d'ondes stationnaires.

Déterminer l'expression correspondante de $\underline{v}(x, t)$.

En traduisant la condition aux limites en $x = 0$, déterminer le coefficient de réflexion ρ en fonction de \underline{Z} et de Z_C .

Examiner les cas limites où $Z = 0$ et $Z = \infty$; dans quel cas a-t-on $\rho = 0$ (on dit alors que la charge d'impédance \underline{Z} est *adaptée* à l'impédance de la ligne) ?

Expérimentalement, on accède plutôt au *taux d'ondes stationnaires* (TOS) mesuré en décibels. Donner la définition **opérationnelle** du TOS (on ne demande pas d'établir son expression en fonction de $|\rho|$). La mesure du TOS ne suffit pas pour accéder à \underline{Z} ; pourquoi ? Quelle mesure complémentaire peut-on mettre en œuvre pour accéder à \underline{Z} ?

B.3.c.2. Ligne quart d'onde.

On suppose que la ligne est quart d'onde, c'est-à-dire que $L = \frac{\lambda}{4}$. On définit l'impédance équivalente $\underline{Z}_{\text{eq}}$ à la ligne quart d'onde fermée sur R par :

$$\underline{Z}_{\text{eq}} = \frac{\underline{v}\left(-\frac{\lambda}{4}, t\right)}{\underline{i}\left(-\frac{\lambda}{4}, t\right)}$$

Montrer que $\underline{Z}_{\text{eq}} = \frac{Z_C^2}{R}$

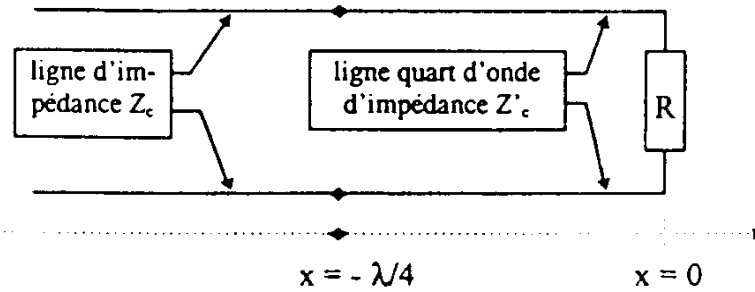
B.3.c.3. *Adaptation d'impédance.*

Figure 11

Soit une ligne d'impédance Z_C fermée sur une impédance $\underline{Z} = R$ purement résistive et non adaptée. On intercale une ligne quart d'onde d'impédance Z'_C qui s'étend entre $x = -\frac{\lambda}{4}$ et $x = 0$ (fig. 11).

Exprimer en fonction de R et Z_C la valeur de Z'_C qu'il faut choisir pour que la ligne principale d'impédance Z_C soit adaptée, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas d'onde réfléchie sur cette ligne.

Citer un exemple concret de problème analogue d'adaptation d'impédance en optique ou en acoustique.

B.4. CAVITÉ ÉLECTROMAGNÉTIQUE.

On adopte pour simplifier dans cette partie une théorie scalaire où une onde électromagnétique est décrite par l'amplitude $E(M, t)$ d'un champ électrique, sans qu'on se préoccupe de sa direction. On admettra que ce champ doit s'annuler à la surface d'un conducteur parfait.

B.4.a. Modes propres d'une cavité parallélépipédique.

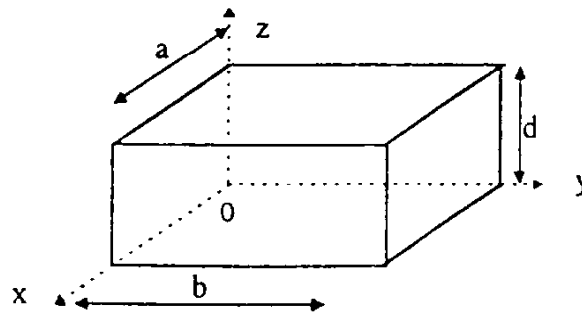


Figure 12

On considère (fig. 12) un parallélépipède tel que $0 < x < a$, $0 < y < b$, $0 < z < d$ dont les faces sont assimilées à des conducteurs parfaits. L'intérieur en est vide.

On cherche des solutions de la forme $E = E_0 \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \cdot \cos(\omega t)$.

On définit le vecteur $\mathbf{k} = k_x \mathbf{u}_x + k_y \mathbf{u}_y + k_z \mathbf{u}_z$ et on pose $k = \|\mathbf{k}\|$. On admet que l'équation de propagation de E impose alors $k = \frac{\omega}{c}$.

B.4.a.1. Montrer que les conditions aux limites imposées à E par les parois de la cavité imposent une quantification de k_x , k_y et k_z , qu'on exprimera en fonction de a , b , d et de trois nombres entiers n_x , n_y et n_z .

Déterminer la pulsation ω_C du mode fondamental. Calculer numériquement la fréquence f_C correspondante pour une cavité ayant les dimensions suivantes : $a = 2$ cm, $b = 4$ cm, $d = 3$ cm.

B.4.a.2. En utilisant une analogie avec un circuit résonant R, L, C, donner une définition énergétique du coefficient de qualité Q d'une cavité réelle. D'où proviennent les pertes d'une telle cavité ?

Le coefficient de qualité Q d'une cavité ayant les dimensions données en B.4.a.1. a pour valeur $Q = 25\,000$. Calculer la bande passante du mode fondamental.

B.4.b. Densité de modes.

On suppose désormais que $\omega \gg \omega_c$. On raisonne dans l'espace des vecteurs k . On cherche le nombre dN de modes dont la pulsation est comprise entre ω et $\omega + d\omega$, en supposant a priori dN élevé.

Quelle est, compte tenu de la relation en k et ω , la forme géométrique du domaine de l'espace des k où sont situés les modes dont la pulsation est comprise entre ω et $\omega + d\omega$? Quel est son volume ?

Quel est, compte tenu des relations de quantification, le volume de l'espace des k occupé par un mode ?

En déduire l'expression de dN en fonction du volume $V = abd$ de la cavité, de ω , $d\omega$ et c .

B.5. GUIDE D'ONDES.

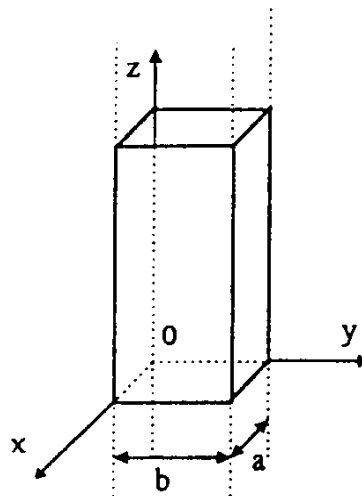


Figure 13

Un guide d'ondes est constitué (fig. 13) d'un cylindre infini de génératrices parallèles à zz' et de section rectangulaire de côtés a selon u_x et b selon u_y , dont les parois sont assimilées à des conducteurs parfaits.

On cherche dans ce guide d'ondes des ondes électromagnétiques particulières appelées modes TE_n , telles que : $\mathbf{E} = E_0 \sin(\alpha x) \cdot \cos(\omega t - kz) \mathbf{u}_y$; ces ondes sont progressives pour x fixé dans la direction u_z et stationnaires pour z fixé dans la direction u_x .

On admet que l'équation de propagation de \mathbf{E} impose la relation : $k^2 + \alpha^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$ et que les conditions

aux limites sur les parois imposent la relation $\alpha = \frac{n\pi}{a}$ avec n entier quelconque. On a donc la *relation*

de dispersion : $k^2 + \frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{\omega^2}{c^2}$.

B.5.a. Fréquence de coupure.

Montrer que les modes TE_n ne peuvent se propager que si ω est supérieure à une pulsation de coupure ω_c ; exprimer ω_c en fonction de a et c .

Calculer la fréquence f_c associée à ω_c pour $a = 2$ cm. Pourquoi les fréquences usuelles ne peuvent-ils plus opérer à de telles fréquences ?

Expliquer brièvement comment une cavité électromagnétique comme celle étudiée en B.4.a., de section donnée et de longueur l réglable et mesurable, branchée en dérivation sur le guide d'ondes (fig. 14) peut permettre de mesurer la fréquence f de l'onde.

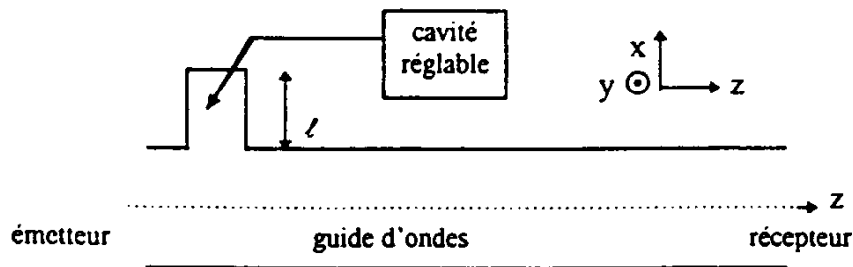


Figure 14

B.5.b. Polarisation des ondes dans un guide d'ondes.

B.5.b.1. On suppose $b > a$. Montrer, à l'aide de B.5.a., que pour une pulsation ω comprise entre $\frac{\pi c}{b}$ et $\frac{\pi c}{a}$, l'onde se propageant dans un guide d'ondes est polarisée rectilignement, parallèlement à un côté du guide d'ondes. Préciser s'il s'agit du grand côté ou du petit côté.

B.5.b.2. Pour vérifier la polarisation de l'onde, on place (fig. 15) à la sortie une grille constituée de fils métalliques parallèles à une direction v perpendiculaire à u_z , de longueur D et équidistants de d , puis un détecteur sensible à la valeur moyenne temporelle $\langle E^2 \rangle$ du carré du champ E .

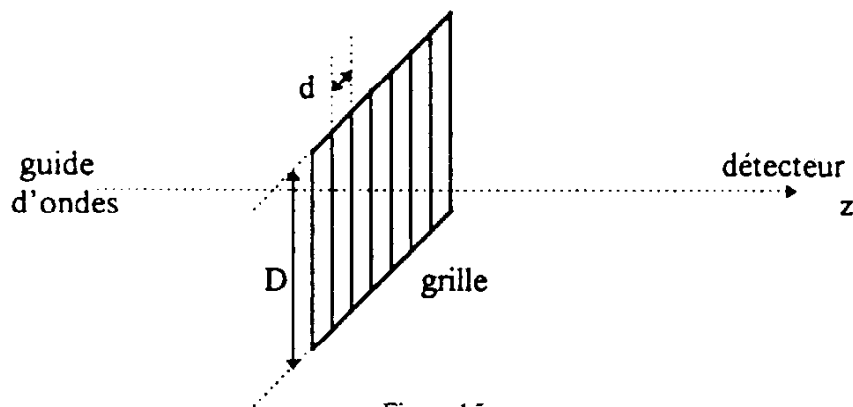


Figure 15

La pulsation ω étant fixée, pour d suffisamment faible, on constate que $\langle E^2 \rangle$ varie lorsqu'on fait tourner la grille dans son plan, autour de la direction de propagation u_z des ondes.

Comparer le résultat de la mesure lorsque les fils sont parallèles au petit côté du guide d'ondes et lorsqu'ils sont parallèles au grand côté du guide d'ondes ; interpréter qualitativement.

Quelle loi peut-on illustrer avec ce dispositif ?

Pour d trop élevé, $\langle E^2 \rangle$ est indépendant de l'orientation de la grille. Interpréter cette observation et déterminer la valeur critique de d , en considérant la grille comme un ensemble de guides d'ondes en parallèle, de côtés d et D .

B.5.c. Vitesse de phase — Vitesse de groupe.

Définir la vitesse de phase v_ϕ et la vitesse de groupe v_g associées à la relation de dispersion du guide d'ondes et les exprimer en fonction de ω , ω_c , c et n .

Représenter graphiquement les variations de v_g et v_ϕ en fonction de ω .

Qu'est-ce qu'un paquet d'ondes ? Quelle est la signification physique de la vitesse de groupe pour un paquet d'ondes ? Vérifier que v_g est inférieure à c .

On constate ici que la vitesse de phase est supérieure à c ; cela est-il contradictoire avec les postulats de la relativité restreinte ? Pourquoi ?

B.5.d. Structure des modes TE.

Justifier l'appellation de mode *transversal électrique* (TE).

À l'aide de l'équation de Maxwell-Faraday, établir l'expression de \mathbf{B} en éliminant les éventuels champs statiques. Vérifier que le champ magnétique n'est pas transversal.

Les modes TE_n sont-ils des ondes *planes* ? Montrer que ces modes sont la superposition de deux ondes électromagnétiques planes progressives et interpréter sur une figure la non-transversalité de \mathbf{B} .

Calculer la valeur moyenne temporelle du vecteur de Poynting sur une période. Commenter le résultat.

B.5.e. Dispersion modale.

Une onde électromagnétique se propage dans un guide d'ondes de longueur finie L selon u_z à la pulsation ω . Compte tenu de la condition aux limites imposée par l'excitateur de pulsation ω en $z = 0$, cette onde est une combinaison linéaire des modes TE_1 et TE_2 à la pulsation ω .

Comparer les temps de parcours des deux modes dans le guide d'ondes. Que peut-on en conclure quant à la déformation du signal à la sortie $z = L$?

Montrer que pour une pulsation donnée, un choix convenable de a permet d'obtenir un guide d'ondes monomode où seul le mode TE_1 existe. Quel est l'intérêt de ce choix ? Citer un problème analogue en optique.

Citer une autre géométrie de guide d'ondes permettant la propagation sans dispersion de modes où à la fois \mathbf{E} et \mathbf{B} sont transverses.

B.5.f. Expérience : TOS dans un guide d'ondes.

On place à l'extrémité d'un guide d'ondes successivement :

- i. une plaque de cuivre,
- ii. rien,
- iii. un cornet,
- iv. une charge adaptée.

Par analogie avec la ligne bifilaire étudiée en B.3.c.1., que peut-on dire de l'ordre de grandeur du TOS dans le guide d'ondes dans chacun des cas ? Expliquer brièvement.

Pourquoi un guide ouvert (cas ii.) n'est-il pas l'analogue exact d'une ligne bifilaire ouverte (Z infinie) ?

Quel est l'intérêt du cornet (cas iii.) ?

À quoi peut servir en pratique une charge adaptée (cas iv.) dans le cas d'un guide d'ondes possédant plusieurs dérivations ?

B.6. INTERFÉROMÈTRE DE FABRY-PÉROT ET LASER.

Dans cette partie, on adopte le modèle des ondes scalaires en optique, représentées par une amplitude complexe \underline{a} . Les ondes sont issues d'une source ponctuelle monochromatique de longueur d'onde λ .

B.6.a. Interféromètre de Fabry-Pérot.

Un interféromètre de Fabry-Pérot est modélisé (fig. 16) par deux lames planes semi-réfléchissantes L_1 et L_2 , infiniment minces, parallèles et distantes de e .

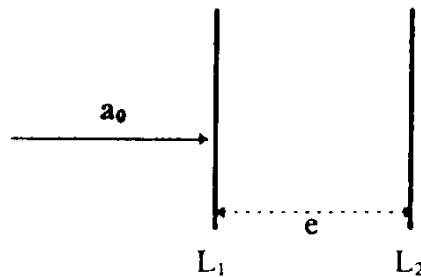


Figure 16

Un onde plane d'amplitude \underline{a} incidente sur L_1 (respectivement L_2) donne naissance à une onde transmise d'amplitude $t_1 \cdot \underline{a}$ (respectivement $t_2 \cdot \underline{a}$) et à une onde réfléchie d'amplitude $r_1 \cdot \underline{a}$ (respectivement $r_2 \cdot \underline{a}$).

On suppose que l'interféromètre de Fabry-Pérot est éclairé sous incidence normale par une onde d'amplitude a_0 . Les ondes émergentes successives, d'amplitudes complexes \underline{a}_k (l'indice $k = 0$ correspond à l'onde n'ayant subi aucune réflexion) interfèrent à l'infini pour donner une onde d'amplitude \underline{a} .

- B.6.a.1. Déterminer le déphasage ϕ entre deux ondes émergentes successives en fonction de e et λ , puis en fonction de e , c et ω .
- B.6.a.2. Déterminer \underline{a}_k en fonction de a_0 , r_1 , r_2 , t_1 , t_2 , ϕ et k . Vérifier que $\frac{\underline{a}_{k+1}}{\underline{a}_k}$ est une constante qui s'exprime en fonction de r_1 , r_2 et ϕ .
- B.6.a.3. En déduire que l'intensité I transmise se met sous la forme :

$$I = \frac{I_{\max}}{1 + m \sin^2 \left(\frac{\phi}{2} \right)}$$

Donner l'expression de m .

- B.6.a.4. L'allure du graphe de $I(\omega)$ est donnée sur la figure 17. Il fait apparaître des pulsations de résonance ω_n et une largeur à mi-hauteur $\frac{\Delta\omega}{2}$. $\frac{\Delta\omega}{2}$ est dans la pratique très inférieure à l'écart entre deux pulsations de résonance successives. À quelle condition (portant sur r_1 et r_2) en est-il ainsi ? En quoi cela est-il intéressant ?

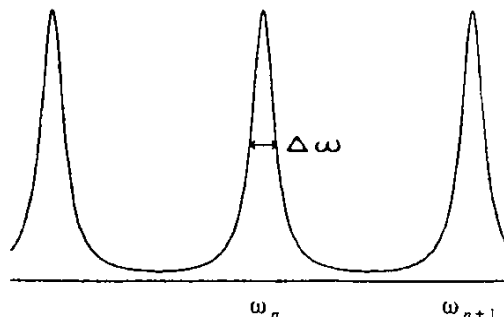


Figure 17

Vérifier que les pulsations ω_n pour lesquelles il y a résonance sont égales aux pulsations des modes propres de la cavité électromagnétique fictive qu'on obtiendrait avec :

$$r_1 = r_2 = 1, \quad t_1 = t_2 = 0.$$

B.6.b. Laser.

La cavité de l'interféromètre de Fabry-Pérot précédent est remplie d'un milieu amplificateur dont le gain g dépend de la pulsation ω . Dans ces conditions, on admet que tout revient à remplacer, dans les calculs de B.6.a., $r_1 r_2$ par $g(\omega) \cdot r_1 r_2$.

Le graphe de $g(\omega)$ est représenté ci-dessous (fig. 18) et fait apparaître une pulsation de résonance ω_M et une largeur à mi-hauteur Γ . Sa valeur maximale g_M est réglable. On suppose que $\Gamma \gg \Delta\omega$.

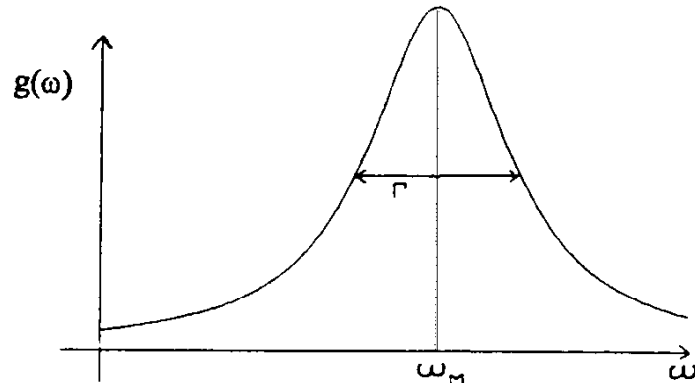


Figure 18

Montrer qu'on peut obtenir une onde lumineuse de pulsation ω_n en sortie ($a \neq 0$) sans onde lumineuse à l'entrée ($a_0 = 0$) si $g(\omega_n)$, r_1 et r_2 vérifient une inégalité à préciser (*condition d'accrochage*).

Si cette inégalité est vérifiée, la théorie précédente ne donne pas accès à l'amplitude de l'onde émise par le laser. Par quoi est-elle fixée en réalité ?

Pour modéliser la cavité d'un laser, on a pris un interféromètre de Fabry-Pérot dissymétrique, c'est-à-dire tel que $r_1 \neq r_2$; justifier brièvement ce choix.

B.6.c. Polarisation de certains lasers.

B.6.c.1. Qu'appelle-t-on *angle de Brewster*? Décrire une expérience le mettant en évidence; on ne demande aucune théorie.

B.6.c.2. Dans de nombreux lasers (cf. fig. 19), une ampoule de gaz, de longueur L' et d'extrémités A_1 et A_2 , est placée entre les plans M_1 et M_2 distants de $L > L'$ formant la cavité laser proprement dite. Dans ce cas, on réalise dans chacune des extrémités A_1 et A_2 de l'ampoule une *fenêtre de Brewster* de telle sorte que le rayon moyen traverse A_1 et A_2 sous l'angle de Brewster.

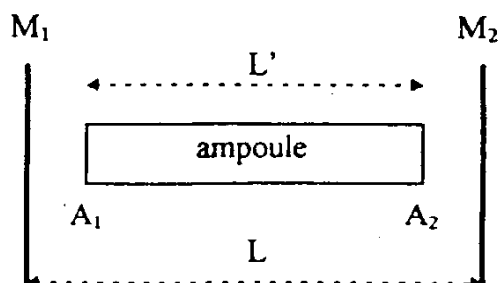


Figure 19

Quel est l'intérêt de ces fenêtres de Brewster? Pourquoi la lumière émise par le laser est-elle alors polarisée? Dans quelle direction? Comment le vérifier expérimentalement?

B.6.d. Laser à verrouillage de modes.

On se place dans la situation d'un laser multimode où $\Gamma = 10^{12} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ et $e = 10 \text{ cm}$; les pulsations de résonance de la cavité sont $\omega_n = \frac{n\pi c}{e}$, n entier; on suppose pour simplifier que la pulsation ω_M est confondue avec la pulsation ω_{n_0} du mode $n = n_0$.

En outre, on suppose que les modes vérifiant la condition d'accrochage sont les modes dont la pulsation ω_n est comprise entre $\omega_{n_0} - \frac{\Gamma}{2}$ et $\omega_{n_0} + \frac{\Gamma}{2}$.

B.6.d.1. Calculer le nombre de modes dont la pulsation ω_n est comprise entre $\omega_{n_0} - \frac{\Gamma}{2}$ et $\omega_{n_0} + \frac{\Gamma}{2}$; dans la suite, on suppose ce nombre suffisamment grand pour pouvoir le remplacer par l'entier impair $2N + 1$ le plus proche.

B.6.d.2. Pour décrire simplement un laser à verrouillage de modes, on adopte le modèle suivant : on excite dans la cavité laser tous les modes de pulsations ω_n tels que $n_0 - N \leq n \leq n_0 + N$; tous ces modes sont en phase et ont même amplitude.

Si \mathbf{u}_x désigne la normale aux lames L_1 et L_2 de la cavité, chaque mode se décompose en deux ondes progressives se propageant dans les directions \mathbf{u}_x et $-\mathbf{u}_x$.

On admet que dans ces conditions, l'amplitude complexe de l'onde émise à la sortie du laser s'écrit $\underline{\mathbf{a}}(t) = \sum \mathbf{A} \exp\left(j\omega_n\left(t - \frac{x}{c}\right)\right)$ où la somme porte sur les n définis ci-dessus.

Montrer que $\underline{\mathbf{a}}(t)$ se met sous la forme $\underline{\mathbf{a}}(t) = f\left(t - \frac{x}{c}\right) \cdot \exp\left(j\omega_{n_0}\left(t - \frac{x}{c}\right)\right)$

où $f(u)$ est une fonction classique dont la largeur Δu est de l'ordre de $\frac{1}{\Gamma}$.

En calculant Δu , dégager le contenu physique de l'expression de $\underline{\mathbf{a}}(t)$. Quel est l'intérêt d'un tel laser ?

SESSION DE 1995

**concours externe
de recrutement de professeurs agrégés**

section : sciences physiques

option : physique

épreuve B : composition de chimie

Durée : 4 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.

A

QUELQUES ASPECTS DE L'ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE

1. Notion de quantité de matière ; stœchiométrie.

Données numériques. — Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

C : 12,01 ; H : 1,008 ; O : 16,00 ; K : 39,10 ; I : 126,9 ; Pb : 207,2 ; N : 14,01

1.1. Quantité de matière.

- L'unité S.I. de quantité de matière est la *mole*. En donner la définition.
- Définir la masse molaire d'une entité et préciser l'unité correspondante.
- A un volume V_1 d'une solution contenant une substance à la concentration C_1 , on ajoute un volume V_2 d'une solution contenant cette substance à la concentration C_2 . Quelle est la concentration de la substance dans le mélange ?

1.2. Stœchiométrie.

- Qu'appelle-t-on la stœchiométrie d'une réaction ?
- L'oxydation de U^{4+} par l'oxydant du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ conduit à l'ion UO_2^{2+} . Écrire l'équation-bilan de la réaction en milieu acide.
- Par mélange d'une solution contenant 10 g d'iodure de potassium (KI) et d'une solution contenant 30 g de nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), on obtient la précipitation de l'iodure de plomb. Écrire l'équation de la réaction. Quelle est la masse maximale d'iodure de plomb que l'on peut espérer obtenir ?

2. Matériel.

Représenter schématiquement les instruments de verrerie, utilisés pour analyser des échantillons, dont les noms suivent : pipette jaugée, burette graduée, fiole jaugée, éprouvette graduée, ampoule à décanter, büchner.

3. Méthodes titrimétriques.

3.1. Les méthodes titrimétriques sont des procédures d'analyses dans lesquelles la quantité d'une espèce à analyser est déterminée d'après la quantité d'un réactif standard que l'on fait réagir sur l'espèce à analyser.

- Qu'appelle-t-on titrimétrie volumétrique, titrimétrie gravimétrique, titrimétrie coulométrique ? Citer un exemple pour chacune de ces titrimétries.
- On distingue par ailleurs les titrages « direct », « indirect » et « en retour » ; préciser la signification de ces expressions.

3.2. Définir :

- Le point équivalent (ou équivalence) d'un titrage ;
- Le point de fin de réaction ou de fin de titrage ;
- L'erreur de titrage.

4. Solutions standard.

Les solutions standard jouent un rôle fondamental en analyse volumétrique ; elles doivent notamment être très stables au cours du temps.

4.1. Stabilité des solutions.

Indiquer la raison principale pour laquelle chacune des solutions suivantes ne peut pas constituer une solution standard satisfaisante et doit être titrée juste avant ou après utilisation comme réactif dans un titrage : acide chlorhydrique, soude, solution ferreuse, solution de permanganate de potassium.

4.2. Utilisation de solutions standard secondaires.

Dans un laboratoire où l'on souhaite doser une solution d'ions fer (II), on ne dispose comme solution standard que d'une solution d'acide sulfurique de concentration C_A . On sait que l'acide oxalique, de formule $H_2C_2O_4$, est un diacide (pour le couple $H_2C_2O_4/H_2C_2O_4^-$, $pK_{a1} = 1,3$; pour le couple $HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$, $pK_{a2} = 4,3$) et un réducteur (couple $CO_2/H_2C_2O_4$).

On envisage donc, pour déterminer la concentration C_{Fe} de la solution ferreuse, d'opérer par la succession de titrages suivante, qui met en jeu des solutions de soude, d'acide oxalique et de permanganate de potassium, de concentrations respectives C_S , C_{Ox} et C_{Mn} inconnues.

Le titrage d'un volume V_0 de la solution de soude nécessite un volume V_A de l'acide sulfurique standard. Le titrage, à l'aide de phénolphthaléine, d'un volume V_0 de la solution de l'acide oxalique nécessite un volume V_S de la solution de soude. Le titrage d'un volume V_0 de la solution de l'acide oxalique nécessite un volume V_{Mn} de la solution de permanganate. Le titrage d'un volume V_0 de la solution ferreuse nécessite un volume V'_{Mn} de la solution de permanganate.

- Écrire l'équation de la réaction qui se produit dans chacun des dosages.
- Écrire, pour chaque dosage, la relation qui existe entre les volumes et les concentrations de solution impliqués.
- En déduire l'expression de la concentration C_{Fe} de la solution ferreuse en fonction de la concentration C_A de l'acide sulfurique et des volumes V_0 , V_S , V_A , V_{Mn} et V'_{Mn} .
- Application* : $C_A = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_A = 9,3 \text{ cm}^3$; $V_0 = 10 \text{ cm}^3$; $V_S = 5,1 \text{ cm}^3$; $V_{Mn} = 11,2 \text{ cm}^3$; $V'_{Mn} = 14,2 \text{ cm}^3$. Calculer C_{Fe} .

B

PROPRIÉTÉS ET DOSAGE DE QUELQUES CONSTITUANTS D'EAUX DE DIVERSES ORIGINES

1. Généralités sur la mesure du pH.

1.1. Matériel.

- Quelles sont les électrodes généralement utilisées pour effectuer une mesure de pH ?
- Un pH-mètre est-il un voltmètre, un ampèremètre, un conductimètre... ?
- Pourquoi effectue-t-on une « standardisation » du pH-mètre avant de mesurer des pH ?

1.2. Sélectivité d'une électrode de verre.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs indiquées par un pH-mètre lors d'essais de détermination du pH d'une série de solutions :

Solution concentration (mol . L ⁻¹)	HCl 10 ⁻²	KCl 1	LiCl saturée	KOH 10 ⁻²	NaOH 10 ⁻²	LiOH 10 ⁻²
Indication pH-mètre	2,0	7	6,9	12,0	11,6	10,2

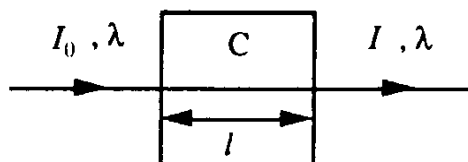
- Donner le pH théorique de ces solutions.
- On suppose que la réponse de l'électrode de verre plongée dans une solution aqueuse contenant un cation alcalin A⁺ est de la forme :

$$E = \text{constante} + 0,06 \log ([\text{H}^+] + k_{\text{HA}} [\text{A}^+]).$$

Déterminer les valeurs auxquelles conduit le tableau ci-dessus pour les constantes de sélectivité k_{HK} , k_{HNa} et k_{HLi} de l'électrode pour le proton vis-à-vis des ions alcalins.

2. Propriétés des indicateurs colorés acidobasiques : détermination spectrophotométrique de la constante d'acidité d'un indicateur.

2.1. L'indicateur est placé dans une cuve optique traversée par un faisceau lumineux de longueur d'onde λ :



- Donner les définitions de la transmittance et de l'absorbance A en fonction des intensités I du faisceau émergent et I_0 du faisceau incident.
 - Énoncer la loi de Beer-Lambert.
- 2.2. On considère un indicateur coloré dont on symbolise la formule par HIn/In^- , utilisé dans un domaine de concentration où la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

Soit C la concentration de l'indicateur, K_{In} sa constante d'acidité, ϵ_A et ϵ_B les coefficients d'extinction molaire respectivement de la forme acide HIn et de la forme basique In^- à la longueur d'onde λ_{max} d'absorption maximum de la forme acide HIn .

- Exprimer l'absorbance A à λ_{max} , à un pH quelconque, en fonction de ϵ_A , ϵ_B , $[\text{HIn}]$, $[\text{In}^-]$ et de la longueur l de la cuve de spectrophotométrie.
- Exprimer la valeur A_{max} de A en milieu très acide et la valeur A_{min} de A en milieu très basique.
- En déduire la relation qui existe entre A , A_{max} , A_{min} , K_{In} et $[\text{H}^+]$.
- Montrer que le tracé de $\log \left(\frac{A_{\text{max}} - A}{A - A_{\text{min}}} \right)$ en fonction du pH permet de déterminer K_{In} .

2.3. Application : pour le rouge de méthyle, à $\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$, on a relevé :

pH	3,0	3,2	4,0	4,6	5,0	5,4	6,0	7,0	7,3
A	2,00	2,00	1,78	1,40	0,92	0,48	0,16	0,00	0,00

- Quelle est la couleur de l'indicateur en milieu acide ? Déterminer pK_{in} .
- Qu'appelle-t-on point isobestique d'un indicateur coloré ?

3. Dioxyde de carbone, hydrogénocarbonate et carbonate.

3.1. Donner la représentation de Lewis de la molécule CO_2 et des ions HCO_3^- et CO_3^{2-} .

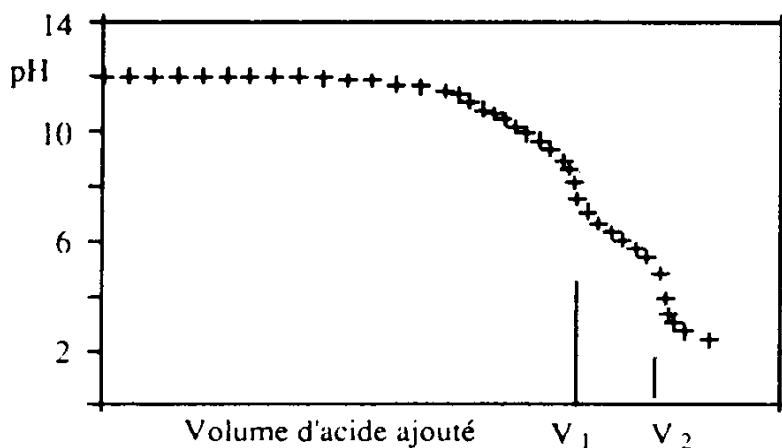
3.2. Équilibres acidobasiques en solution aqueuse.

On donne les constantes d'acidité :

$$K_{a1} = 10^{-6,4} \quad \text{pour le couple } \text{CO}_2/\text{HCO}_3^-;$$

$$K_{a2} = 10^{-10,3} \quad \text{pour le couple } \text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}.$$

- On introduit une de ces espèces à la concentration C dans une solution tamponnée.
 - Exprimer, en fonction du pH de la solution et des constantes K_{a1} et K_{a2} , les proportions p_0 de CO_3^{2-} , p_1 de HCO_3^- et p_2 de CO_2 dans le milieu.
 - Montrer que p_1 est maximum lorsque $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$. Calculer la valeur $p_{1\max}$ correspondante.
 - Donner l'allure des graphiques représentant les variations de p_0 , p_1 et p_2 en fonction du pH. Ces trois espèces peuvent-elles être présentes simultanément de façon notable (proportion supérieure à 10 %) ? Quels sont les domaines de pH dans lesquels :
 - une seule espèce est prédominante à plus de 99 % ;
 - deux espèces coexistent notablement ; préciser lesquelles.
- Une solution de soude diluée a été abandonnée dans un flacon non bouché pendant plusieurs jours sur la paillasse du laboratoire. Lorsqu'on dose un volume V_S de cette solution par un acide fort comme l'acide chlorhydrique, on obtient la courbe suivante :



- Indiquer quelles sont les espèces présentes majoritairement dans la solution contenue dans le flacon sachant que lorsque la concentration de l'acide vaut $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pour $V_S = 20 \text{ cm}^3$, les volumes correspondant aux points d'inflexion de la courbe sont $V_1 = 17,3 \text{ cm}^3$ et $V_2 = 20,4 \text{ cm}^3$. Calculer la quantité de CO_2 absorbé par 1 litre de solution de soude.

4. Chlorures.

4.1. Dosage des chlorures par la méthode de Charpentier-Volhard.

Il s'agit d'un titrage par le thiocyanate SCN^- après addition d'une quantité connue, en excès, d'ion argent, en présence de Fe^{3+} qui sert d'indicateur. La fin de titrage est indiquée par l'apparition de la coloration rouge due au complexe FeSCN^{2+} . On donne le produit de solubilité de AgCl , $K_{s1} = 10^{-9.7}$, celui de AgSCN , $K_{s2} = 10^{-12}$, et la constante de formation, $K_f = 10^{3.1}$, du complexe FeSCN^{2+} .

- A un volume V_{Cl} d'une solution de chlorure de concentration inconnue C_{Cl} , on ajoute un volume V_{Ag} d'une solution de concentration connue C_{Ag} de nitrate d'argent. Quelle relation doit-il exister entre ces grandeurs pour que l'argent soit « en excès » par rapport au chlorure ?
- On verse à l'aide d'une burette une solution de thiocyanate de potassium de concentration connue C_{S} . L'équivalence est obtenue pour un volume V_{S} . Quelle équation permet de déterminer C_{Cl} ?
- L'œil est capable de voir la coloration rouge du complexe FeSCN^{2+} si la concentration de ce dernier est supérieure à un seuil, noté C_0 .
 - En effectuant les bilans matière sur les ions Ag^+ , Cl^- et SCN^- , et à partir de l'équation de la question précédente, établir la relation qui relie les concentrations $[\text{Ag}^+]$, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{SCN}^-]$ et $[\text{FeSCN}^{2+}]$ à l'équivalence.
 - En déduire l'équation (du second degré) qui donne la concentration $[\text{Ag}^+]$ à l'équivalence si l'apparition de la coloration rouge se produit exactement à l'équivalence.
 - Application : $C_0 = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer $[\text{SCN}^-]$ puis la concentration $[\text{Fe}^{3+}]$ à l'équivalence.
- On donne les valeurs correspondant à un dosage particulier : $V_{\text{Cl}} = 20 \text{ cm}^3$; $V_{\text{Ag}} = 50 \text{ cm}^3$; $C_{\text{Ag}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_{\text{S}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{\text{S}} = 11 \text{ cm}^3$. Calculer la concentration C_{Cl} .
- Calculer le volume de solution ferrique de concentration $C_{\text{Fe}} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ qu'il a fallu ajouter pour que l'erreur de titrage soit nulle. Aurait-on commis une erreur par excès ou par défaut sur C_{Cl} si l'on avait ajouté seulement quelques gouttes de la solution ferrique ?

4.2. Dosage potentiométrique d'une solution de chlorure.

On prendra $\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$.

- L'électrode indicatrice est une électrode d'argent. On envisage d'utiliser une électrode au calomel saturée (ECS) comme électrode de référence.
 - A l'aide d'un schéma sommaire, indiquer les éléments constitutifs de cette électrode de référence.
 - Quelle précaution convient-il de prendre pour utiliser une telle électrode pour le dosage des chlorures ?
- On note E° le potentiel standard du couple Ag^+/Ag et K_{s1} le produit de solubilité du chlorure d'argent. Exprimer le potentiel E de l'électrode d'argent en fonction de E° , de K_{s1} et de la concentration $[\text{Cl}^-]$ en chlorure lorsque la solution est au contact de AgCl solide.
- A un volume V_{Cl} d'une solution de chlorure de concentration C_{Cl} , on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent de concentration C_{Ag} , et on suit les variations du potentiel E de l'électrode d'argent en fonction du volume V_{Ag} de solution ajoutée.
 - Donner l'expression de E en fonction de V_{Ag} a) avant l'équivalence, b) après l'équivalence.
 - Calculer le potentiel à l'équivalence.
 - Tracer l'allure de la courbe de dosage potentiométrique.
- Lors du dosage d'une solution de chlorure de volume $V_{\text{Cl}} = 20 \text{ cm}^3$ par une solution d'argent de concentration $C_{\text{Ag}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'équivalence a été obtenue pour $V_{\text{Ag}} = 15 \text{ cm}^3$ et on a relevé les valeurs de potentiel suivantes :
 - $E_1 = 0,04 V_{\text{ECS}}$ pour un volume d'argent $V_{\text{Ag}} = 3 \text{ cm}^3$.
 - $E_2 = 0,46 V_{\text{ECS}}$ pour un volume d'argent $V_{\text{Ag}} = 30 \text{ cm}^3$.
 - Sachant que le potentiel de l'ECS est $+0,25 \text{ V}$ par rapport à l'électrode normale à hydrogène, en déduire la valeur de la concentration C_{Cl} de la solution de chlorure ainsi que celles du potentiel E° et du produit de solubilité K_{s1} auxquelles conduisent ces résultats.
 - Quelle aurait été l'allure de la courbe de titrage potentiométrique si l'on avait dosé par cette méthode un mélange de chlorure, bromure et iodure ?

5. Dosage de traces de métaux dans une eau de consommation.

5.1. Méthode : dosage par la méthode de l'incrément connu (ajouts dosés)

Un appareil mesure sur une solution une grandeur G caractéristique, telle qu'une intensité électrique, une absorbance lumineuse, etc., liée à la concentration C d'une espèce dans cette solution. Si l'on provoque, par addition d'une quantité connue de cette espèce dans un volume déterminé de la solution, une variation ΔC connue de la concentration de cette espèce, il en résulte une variation ΔG de la grandeur mesurée. Montrer que si G est proportionnelle à la concentration, C peut s'exprimer simplement en fonction de G , ΔG et ΔC .

5.2. Technique : « redissolution anodique ».

Le dosage de traces de certains métaux en solution peut s'effectuer par la technique électrochimique appelée « redissolution anodique » : dans un premier temps, par électroréduction des cations métalliques, on effectue une accumulation des métaux au degré d'oxydation zéro sous forme d'amalgame dans une électrode de mercure qui est généralement un film mince de mercure déposé sur carbone ; dans un second temps, on fait varier progressivement le potentiel de l'électrode de mercure pour pouvoir observer l'oxydation des métaux accumulés dans la première étape.

a. Cette variation s'effectue-t-elle dans le sens des potentiels croissants ou décroissants ?

b. Dans certaines conditions, il est alors possible d'observer pour des valeurs de potentiels correspondant à l'oxydation des différents métaux, des pics d'intensité électrique dont le maximum est proportionnel à la concentration initiale du cation en solution. Le tableau ci-dessous donne les intensités de pic mesurées lorsque l'opération est effectuée sur une eau de distribution urbaine puis sur la même eau à laquelle on a ajouté des sels de cadmium et de plomb provoquant ainsi une variation ΔC de la concentration de ces deux métaux (méthode de l'incrément connu).

ΔC (mol . L ⁻¹).....	0	10 ⁻⁸	2 . 10 ⁻⁸
i à - 0,47 V _{ECS} (Pb) [μ A].....	1,56	1,88	2,20
i à - 0,66 V _{ECS} (Cd) [μ A]	0,28	0,94	1,60

En déduire la teneur en cadmium et en plomb de l'eau considérée.

C

**DOSAGE D'UN ORGANOMAGNÉSIE ET PRÉPARATION DE QUELQUES
COMPOSÉS ORGANIQUES : BENZALDÉHYDE, ALCOOL BENZYLIQUE ET ACIDE BENZOÏQUE**

1. Dosage d'une préparation d'organomagnésien C_6H_5MgBr .

- Écrire le bilan de la réaction de préparation du bromure de phénylmagnésium. Décrire brièvement les conditions expérimentales de cette préparation.
- Écrire le bilan de la réaction du bromure de phénylmagnésium avec un alcool schématisé par ROH.
- Les organomagnésiens donnent avec différentes molécules, en particulier la bisquinoléine-2,2, des complexes de transfert de charge colorés. Les alcoolates ne forment pas de complexes colorés avec la bisquinoléine-2,2.

Pour le dosage de la préparation d'organomagnésien, on mélange dans un erlenmeyer 10 mL d'éther diéthylique anhydre, un volume $V_{OM} = 5$ mL de la solution d'organomagnésien et quelques grains de bisquinoléine-2,2. La solution prend une teinte rosée. On ajoute goutte à goutte une solution d'alcool benzylique dans le toluène de concentration $C_{AB} = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. La décoloration de la solution dosée est observée lorsqu'on a versé un volume V de la solution d'alcool benzylique :

- Interpréter la coloration, puis la décoloration de la solution.
- Écrire les bilans des réactions.
- Exprimer la concentration C_{OM} du magnésien dans la préparation en fonction de C_{AB} , V et V_{OM} .

2. Action de l'orthoformiate d'éthyle $HC(OC_2H_5)_3$ sur le bromure de phénylmagnésium.

Quelle est la caractéristique réactionnelle essentielle de la molécule $HC(OC_2H_5)_3$?

2.1. Protocole expérimental.

On ajoute progressivement de l'orthoformiate d'éthyle à la préparation d'organomagnésien et le mélange est chauffé à reflux pendant une heure. Le mélange est ensuite concentré par distillation d'une partie de l'éther. On refroidit et on ajoute une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. La phase aqueuse est extraite à l'éther diéthylique.

- La phase étherée est lavée à l'eau distillée puis avec une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium.
 - Quelle est l'utilité de la solution de $NaHCO_3$?
 - Quelle est la nature du dégagement gazeux observé ?
- La phase étherée, après ce traitement, est séchée et l'on évapore l'éther à l'évaporateur rotatif.
 - Quel test proposez-vous pour identifier la présence d'un composé carbonyle ? Préciser les conditions expérimentales et écrire le bilan de la réaction qui intervient.
 - Il est vraisemblable que l'on obtient un mélange. Quelle technique proposez-vous pour analyser ce mélange ?
 - Quelle méthode proposez-vous pour purifier ce mélange et isoler le dérivé carbonyle obtenu ?

2.2. Discussion.

- Quels sont les deux produits obtenus avant l'hydrolyse acide ?
- Donner le bilan de réaction de C_6H_5MgBr sur $HC(OC_2H_5)_3$.
- Quels produits sont présents après l'hydrolyse acide ? Écrire les réactions qui se produisent lors de l'hydrolyse acide. Quel est le dérivé carbonyle obtenu ?
- Cette voie d'obtention d'un dérivé carbonyle à partir d'un dérivé halogéné présente-t-elle un intérêt particulier ?

3. Oxydation de l'alcool benzylique $C_6H_5CH_2OH$ en benzaldéhyde C_6H_5CHO .

3.1. Oxydation d'un alcool primaire.

- Citer un oxydant couramment utilisé pour oxyder un alcool primaire en aldéhyde ou acide. Donner les demi-équations électroniques des couples redox impliqués ainsi que le bilan de la réaction d'oxydoréduction.
- Est-il facile d'obtenir uniquement l'aldéhyde ? Justifier. Indiquer brièvement le principe d'une méthode permettant de favoriser la séparation et donc l'obtention de l'aldéhyde.

- c. Un produit d'usage ménager très courant, qui contient des ions hypochlorite, peut être utilisé pour des réactions d'oxydation en chimie organique.
- Quel est le nom de ce produit ?
 - Écrire les demi-équations électroniques des couples redox ainsi que le bilan de la réaction d'oxydoréduction de ce produit sur un alcool primaire.

3.2. Protocole expérimental (description simplifiée).

On chauffe à reflux un mélange contenant de l'hypochlorite de calcium $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ solide, en poudre, de l'alcool benzylique en solution dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 , de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium solide (Bu_4N^+ , HSO_4^-) et quelques gouttes d'eau.

Après refroidissement, on ajoute un peu d'hydrogénosulfite de sodium. On sèche et l'on évapore le solvant à l'évaporateur rotatif. Le produit obtenu a une odeur marquée d'amande amère.

- a. Schématiser très simplement un montage de chauffage à reflux. Indiquer brièvement le nom et la fonction de chaque partie de l'appareillage.
- b. Quelle est l'utilité d'une opération de chauffage à reflux ?

3.3. Discussion.

a. Écrire le bilan global de la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde par l'hypochlorite de calcium $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ solide ?

b. Transfert de phase.

- L'hypochlorite de calcium est-il soluble dans la phase organique ?
- L'anion hypochlorite ClO^- accompagné du cation Ca^{2+} peut-il passer facilement dans la phase organique ?
- Indiquer quel rôle joue le cation tétrabutylammonium Bu_4N^+ et préciser quelle paire d'ions va donc passer dans la phase organique.
- Écrire le bilan de la réaction entre l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium et l'hypochlorite de calcium.

c. Réaction.

- Écrire le bilan de la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique dans la phase liquide organique. Préciser les paires d'ions (cation, anion), qui interviennent.
- Le cation tétrabutylammonium Bu_4N^+ a ainsi changé d'anion. Écrire le bilan de la réaction de régénération de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium.
- Préciser la nature du sel de calcium qui est formé en même temps.
- Préciser ce que devient la molécule d'eau formée lors de l'oxydation de l'alcool benzylique dans la phase liquide organique.

d. Il a été établi que l'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique implique la possibilité d'hydratation de la molécule d'aldéhyde. Indiquer, par conséquent, ce qui permet d'obtenir spécifiquement l'aldéhyde dans le processus d'oxydation étudié dans ce qui précède.

- En quoi est-il plus intéressant d'opérer avec de l'hypochlorite de calcium solide en présence d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium qu'avec une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ?

e. Connaissez-vous des entités chimiques qui permettent de faire passer un cation d'une phase solide ou d'une phase liquide aqueuse dans une phase organique ?

4. Réaction de Cannizzaro.

4.1. Protocole expérimental.

a. Un mélange de benzaldéhyde et de solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH (en excès) est chauffé et agité dans un montage de chauffage à reflux pendant environ deux heures. Le chauffage à reflux terminé, on ajoute de l'eau et on refroidit. On dispose alors d'une solution homogène. On effectue plusieurs extractions avec de l'éther diéthylique ($\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$) et l'on réunit les différentes phases étherées. A ce stade, on dispose donc d'une solution aqueuse A et d'une solution étherée B.

Dans une ampoule à décanter, comment peut-on reconnaître la phase aqueuse ?

b. On ajoute à la phase organique du sulfate de sodium anhydre :

- Comment fait-on pour disposer de sulfate de sodium anhydre (autant que possible) ?
- Quelle est l'utilité de l'addition de sulfate de sodium anhydre à la solution étherée ?

- c. La solution aqueuse est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique concentré. Un solide blanc précipite que l'on récupère par filtration et que l'on purifie par recristallisation.

Expliquer la précipitation du solide blanc au cours de l'acidification.

On ajoute à la phase étherée une solution d'hydrogénosulfite de sodium NaHSO_3 . Après agitation, un solide se forme que l'on sépare par filtration. La phase liquide restante contient de l'alcool benzylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$. Le solide correspond à la « combinaison bisulfite » du benzaldéhyde n'ayant pas réagi.

4.2. Discussion.

- a. Écrire le bilan de réaction du benzaldéhyde $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ en présence de OH^- concentré.
De quel type de réaction s'agit-il ?
- b. La réaction menée dans l'eau lourde D_2O ne fournit aucun composé possédant une liaison CD. Proposer un schéma de mécanisme.
- c. Le $\text{p}K_a$ de l'acide benzoïque est de l'ordre de 4,7, celui de l'alcool benzylique est de l'ordre de 15 (milieu H_2O). Dans les conditions où la réaction est effectuée, justifier la présence de l'acide benzoïque dans la phase aqueuse et préciser sous quelle forme il s'y trouve. De la même façon, justifier la présence de l'alcool benzylique dans la phase étherée et préciser sous quelle forme il s'y trouve.

SESSION DE 1995

**concours externe
de recrutement de professeurs agrégés**

section : sciences physiques

option : chimie

épreuve A
composition de chimie

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

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

PREMIÈRE PARTIE

A PROPOS DE QUELQUES RÉACTIONS FONDAMENTALES

Dans tout ce qui suit, le but recherché est double : décrire classiquement des propriétés et des mécanismes synthétiques bien connus et, lorsque c'est facilement accessible, donner une interprétation quantique des phénomènes observés à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires.

Les questions relatives à la théorie des orbitales moléculaires sont relativement indépendantes des autres.

SYNTHÈSE DU VALIUM®

1. Ecrire le mécanisme d'halogénéation du benzène en chlorobenzène par le dichlore.

2.

2.1. Que donne la réaction d'un mélange d'acide nitrique concentré et d'acide sulfurique concentré sur le chlorobenzène ?

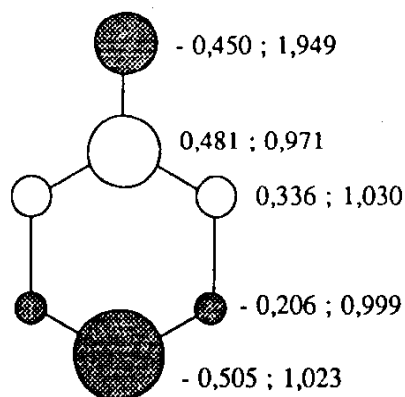
Explicitiez le mécanisme de cette réaction et donnez la nature et les proportions des produits attendus.

Comment explique-t-on classiquement l'orientation de la substitution observée ?

2.2. Lorsque l'on effectue la réaction ci-dessus, on observe également la formation de nitrobenzène. Proposer un mécanisme pour expliquer ce phénomène.

2.3. La plus haute orbitale moléculaire occupée du chlorobenzène est représentée ci-dessous. Les deux nombres indiqués à côté de chaque atome représentent respectivement le coefficient, calculé par la méthode de Hückel, de l'orbitale atomique p convenable de l'atome considéré dans l'orbitale moléculaire et la charge électronique π de ce même atome calculée par la même méthode.

On rappelle que la charge électronique π d'un atome n'est pas égale à sa charge électrique totale.

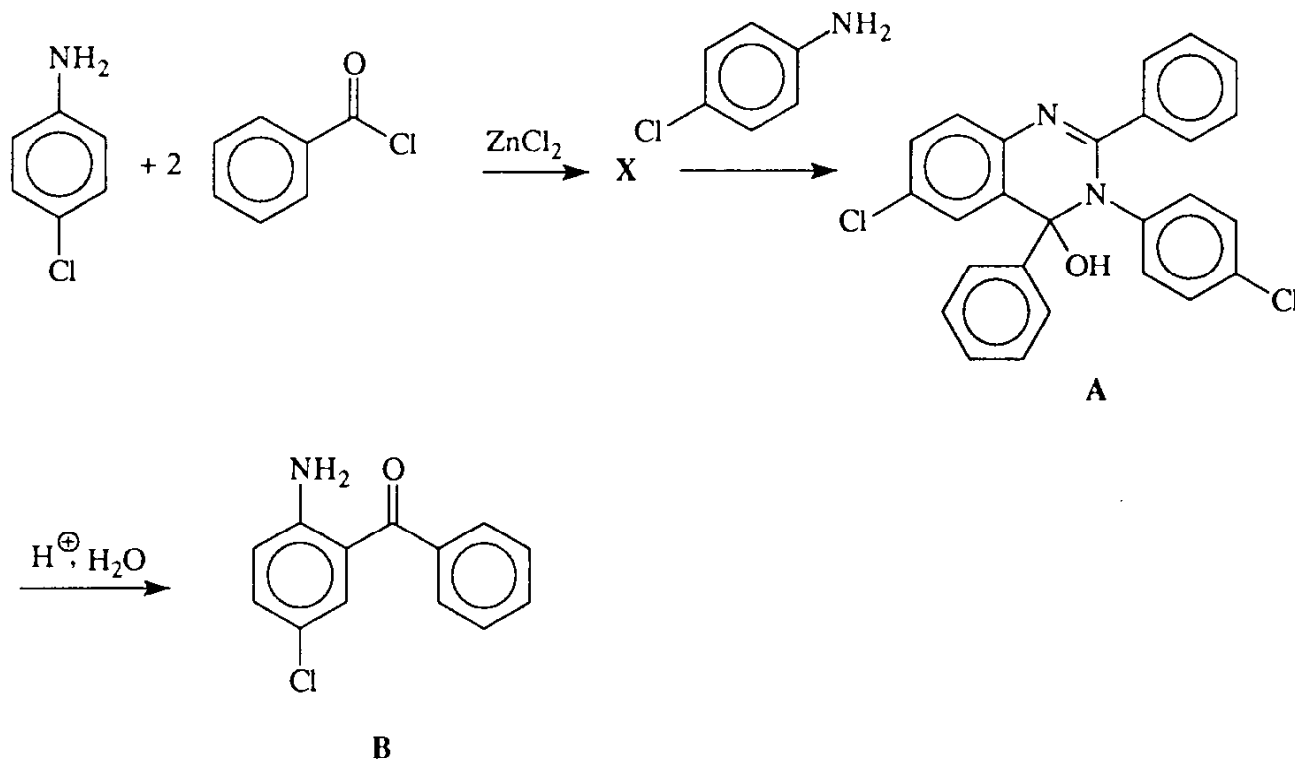


Si l'on admet que la réaction est sous contrôle orbitalaire, comment interpréter les résultats donnés en réponse aux deux questions précédentes ?

On s'attachera en particulier à montrer qu'une attaque *ipso* (c'est à dire sur l'atome de carbone portant l'halogène) du chlorobenzène par l'électrophile permet de rendre compte de la présence d'une quantité non négligeable de composé ortho ainsi que du nitrobenzène.

Comment se traduit, en termes d'interactions orbitalaires, ce que l'on appelle habituellement "gêne stérique" ?

3. La synthèse de la 2-amino-5-chlorobenzophénone est réalisée industriellement à partir de la 4-chloroaniline et du chlorure de benzoyle de la façon suivante :

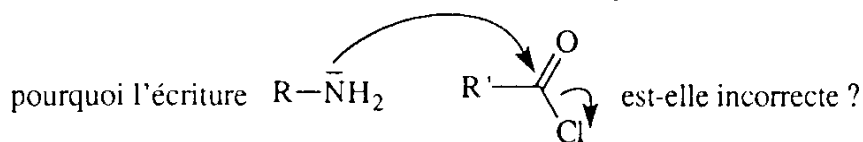


3.1. Comment passer du benzène à la 4-chloroaniline ? Plusieurs réponses sont possibles : en existe-t-il une plus intéressante du point de vue de la synthèse ?

3.2. Indiquer la structure du composé X et préciser les mécanismes des réactions qui conduisent à X, puis de X à A. Proposer également un mécanisme plausible de passage de A à B. Quel est le rôle de ZnCl_2 dans la formation de X ?

3.3.

3.3.1. Lors de la réaction d'une amine primaire R-NH_2 avec un chlorure d'acyle $\text{R}'\text{-COCl}$,



Quelle est l'écriture correcte qui doit être utilisée ?

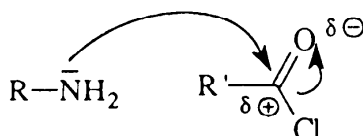
3.3.2. Expliquer, en termes d'interaction entre orbitales moléculaires, pourquoi le mécanisme précédent ne peut être une simple substitution nucléophile ?

3.3.3. Lorsque l'on capture l'intermédiaire évoqué à la question 3.3.1. dans une matrice d'argon solide, on trouve que la liaison C-Cl est plus longue que dans le chlorure d'acyle ou que dans un chloroalcane.

Comment expliquer ce phénomène en termes d'orbitales moléculaires ? Un effet analogue est-il connu depuis longtemps sur les cycles pyraniques substitués en α de l'atome d'oxygène du cycle ? Indiquer son nom, et ses conséquences en quelques mots.

Pourquoi le produit est-il formé par départ de l'atome de chlore et non du groupe R' ?

3.3.4. Au terme de cette brève étude, la notation indiquée ci-dessous, très souvent rencontrée, vous paraît-elle rendre compte des aspects fondamentaux du mécanisme étudié ? Justifier votre réponse en 50 mots au maximum.



4. Au laboratoire, la synthèse du Valium® est effectuée de la façon suivante.

B est traité par le chlorure de bromoacétyle ($\text{Br-CH}_2\text{-COCl}$) dans le chloroforme. On obtient **C** et du chlorure d'hydrogène.

C, dans une solution saturée d'ammoniac dans l'éthanol et en présence d'une quantité catalytique d'iodure de sodium, donne **D** et du bromure d'ammonium. Dans le même milieu, **D** se transforme en **E** en libérant une molécule d'eau.

E, en solution dans le benzène, réagit avec le méthanolate de sodium. L'anion **F** est obtenu et le méthanol formé est éliminé par distillation. Dans le même milieu, **F** est traité par un agent méthylant pour conduire au Valium® **G**.

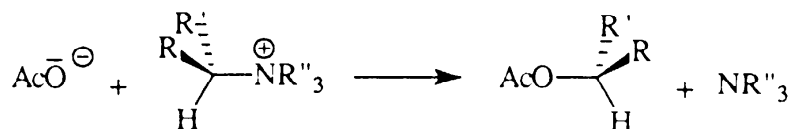
4.1. Expliquer, en termes classiques et en termes orbitales pourquoi **B** réagit avec le chlorure de bromoacétyle comme il est indiqué.

Donner la structure de **C**.

4.2.

4.2.1. Quelle est la nature de la réaction conduisant de **C** à **D** ? Expliquer le rôle catalytique de l'ion I^\ominus . Donner la structure de **D**.

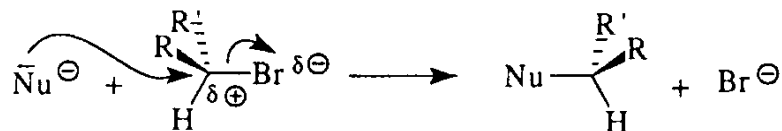
4.2.2. La réaction ci-dessous s'effectue avec inversion de configuration.



Si la réaction était sous contrôle de charge, que devrait-on obtenir ?

En déduire que la réaction est sous contrôle orbitalaire et indiquer avec précision quelle est l'interaction orbitalaire principale et pourquoi la réaction conduit au produit indiqué.

4.2.3. Au regard de ce qui précède, la notation indiquée ci-dessous, très souvent rencontrée, vous paraît-elle rendre compte des aspects fondamentaux du mécanisme étudié ? Justifier votre réponse en 50 mots au maximum.



4.3. Donner le mécanisme de la réaction permettant de passer de D à E ainsi que la structure de E.

4.4. Donner la structure de F et G.

Pourquoi passe-t-on par l'intermédiaire de F pour obtenir G ?

UN GRAND CLASSIQUE

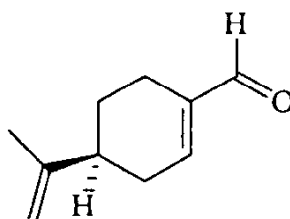
Proposer une synthèse de la cyclopentanone et de la cycloheptanone à partir de la cyclohexanone. L'usage du diazométhane est exclu. On précisera le mécanisme de chacune des réactions envisagées.

SYNTHÈSE DU (-)-AROMADENDRÈNE

L'**aromadendrène** est un hydrocarbure sesquiterpénique naturel dont G.Büchi et ses collaborateurs ont proposé la synthèse ci-dessous.

Dans tout ce qui suit, on donnera le minimum d'explications permettant de montrer que les structures proposées ne l'ont pas été au hasard. Un mécanisme correctement décrit vaut souvent mieux qu'une longue explication.

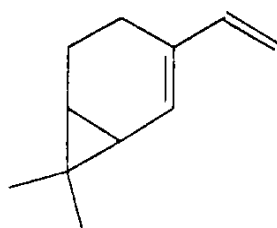
1. L'énantiomère lévogyre de l'aldéhyde terpénique naturel A est traité par le bromure d'hydrogène dans l'acide acétique à 0°C.



A

On obtient B, qui conduit à l'anion C par l'action du tertiobutanolate de potassium (tertiobutanol = 2-méthylpropan-2-ol). Cet anion est le seul que l'on puisse raisonnablement former dans cette molécule du fait de sa structure particulière.

C se cyclise spontanément en D, que l'on transforme en E par un réactif X.



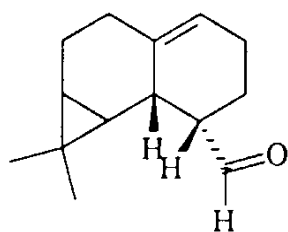
E

1.1. Nommer A et préciser la configuration de l'atome de carbone asymétrique.

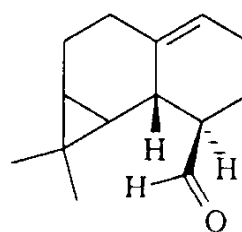
1.2. Donner la structure des composés B à D, ainsi que celle de X, dont on indiquera également le mode de préparation. Montrer pourquoi la formation de l'anion C est facile.

1.3. Préciser la stéréochimie de la jonction de cycle de E et la justifier.

2. On transforme E en un mélange de 75% de F et 25% de G en le traitant par Y à 100°C dans le toluène.



F



G

2.1. Donner la structure et le nom de nomenclature de Y.

2.2. Comment peut-on qualifier les isomères F et G ? Analyser les facteurs rendant compte du fait que F est majoritaire ?

3. F est traité par LiAlH_4 (ou NaBH_4), et le produit H, résultant de l'hydrolyse du composé obtenu est soumis à l'action du chlorure de méthanesulfonyle (MeSO_2Cl).

On obtient I qui, soumis à l'action de LiAlH_4 , conduit, après destruction de l'hydrure en excès, à J, de formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$.

Indiquer la structure des composés H à J. Comment la formation de J peut-elle s'interpréter simplement ?

4. L'examen des modèles moléculaires a suggéré que la face inférieure de J (antipériplanaire par rapport à l'atome d'hydrogène de la jonction de cycle) est la plus dégagée. J est traité par le tétraoxyde d'osmium et le composé obtenu est transformé en K ($\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$) par Z.

K donne L, composé le moins encombré, sous l'action du chlorure de paratoluènesulfonyle (TsCl).

L, en présence d'alumine (Al_2O_3) dans le chloroforme se transforme en M ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$) au terme d'une réaction de transposition de type pinacolique dans laquelle le groupe TsO^\ominus est partant.

M donne un précipité jaune avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine.

M, traité par le réactif **X** déjà évoqué plus haut, conduit au (-)-aromadendrène, **N**.

4.1. Indiquer la formule de **Z**.

4.2. Donner la structure des composés **K** à **M** et proposer un mécanisme pour la transformation **L** \longrightarrow **M**.

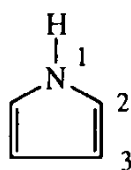
4.3. Donner également la structure de **N** en précisant soigneusement la configuration des centres chiraux (un dessin peut suffire, le caractère *R* ou *S* n'est pas demandé). On s'attachera, en particulier, à mettre en évidence la stéréochimie des jonctions de cycle.

4.4. Montrer le caractère sesquiterpénique de **N** en mettant en évidence les trois unités ayant même squelette que l'isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène) qui le composent.

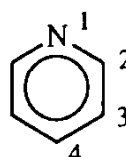
SECONDE PARTIE

ETUDE DE QUELQUES HETEROCYCLES AZOTES

1. On s'intéresse à la réactivité du pyrrole **A** et de la pyridine **B** vis à vis de réactifs nucléophiles ou électrophiles.



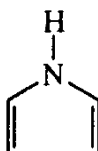
A



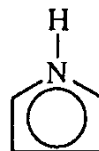
B

1.1 Comparer la basicité du pyrrole et de la pyridine et attribuer à chacun son pK_a : 0,4 et 5,2.

1.2 On veut comparer l'aromaticité du pyrrole et de la pyridine. Evaluer à l'aide des données ci-dessous l'énergie de résonance des deux composés. On rappelle que l'énergie de résonance en théorie de Hückel peut se calculer comme la différence d'énergie π entre la structure délocalisée **A'** et une structure localisée **A**.



A



A'

On donne en théorie de Hückel les énergies, classées en ordre croissant, des orbitales moléculaires des molécules suivantes :

Pyridine	$\alpha+2,11\beta$	$\alpha+1,17\beta$	$\alpha+1,00\beta$	$\alpha-0,84\beta$	$\alpha-1,00\beta$	$\alpha-1,93\beta$
Pyrrole	$\alpha+2,32\beta$	$\alpha+1,18\beta$	$\alpha+0,62\beta$	$\alpha-1,01\beta$	$\alpha-1,62\beta$	
Ethylène	$\alpha+\beta$	$\alpha-\beta$				
Méthanimine	$\alpha+1,29\beta$	$\alpha-0,78\beta$				

Energies des orbitales moléculaires

ainsi que les paramètres de l'atome d'azote :

$$\alpha_N = \alpha + 1,5\beta, \beta_{CN} = 0,8\beta \text{ pour l'atome d'azote à deux électrons.}$$

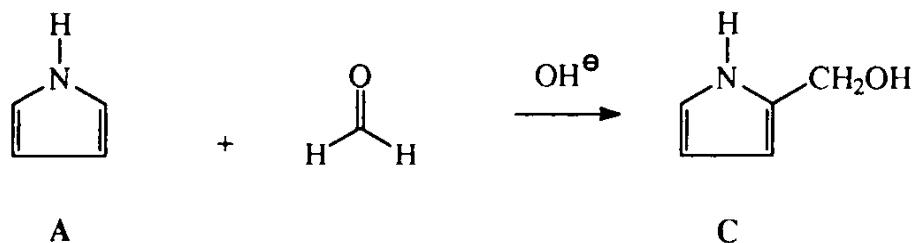
$$\alpha_N = \alpha + 0,5\beta, \beta_{CN} = \beta \text{ pour l'atome d'azote à un électron.}$$

1.3 Dédurre des données précédentes laquelle des deux molécules A ou B est la plus réactive :

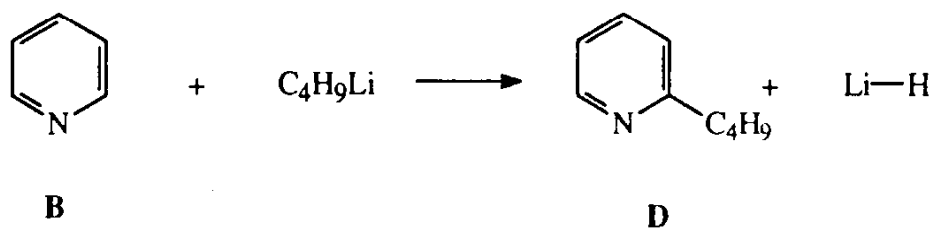
1.3.1 vis à vis d'un réactif nucléophile

1.3.2 vis à vis d'un réactif électrophile

1.4 Le pyrrole donne en milieu basique avec le formaldéhyde un produit C :



La pyridine B en présence de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ à 100°C conduit à D :



1.4.1 Proposer un mécanisme pour ces deux réactions.

1.4.2 En analysant les orbitales frontières des deux molécules A et B, peut-on justifier la régiosélectivité de ces deux réactions ?

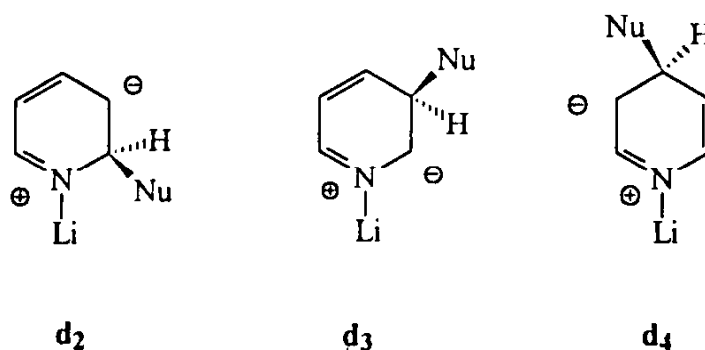
E	$\alpha+2,32\beta$	$\alpha+1,18\beta$	$\alpha+0,62\beta$	$\alpha-1,01\beta$	$\alpha-1,62\beta$
N1	0,74	-0,56	0,00	-0,37	0,00
C2	0,38	0,11	0,60	0,59	-0,37
C3	0,29	0,58	0,37	-0,28	0,60

Energies et coefficients des orbitales moléculaires π du pyrrole

E	$\alpha+2,11\beta$	$\alpha+1,17\beta$	$\alpha+1,00\beta$	$\alpha-0,84\beta$	$\alpha-1,00\beta$	$\alpha-1,93\beta$
N1	0,52	0,70	0,00	0,55	0,00	0,32
C2	0,42	0,19	0,50	-0,37	0,50	-0,39
C3	0,36	-0,35	0,50	-0,24	-0,50	0,44
C4	0,35	-0,60	0,00	0,57	0,00	-0,45

Energies et coefficients des orbitales moléculaires π de la pyridine

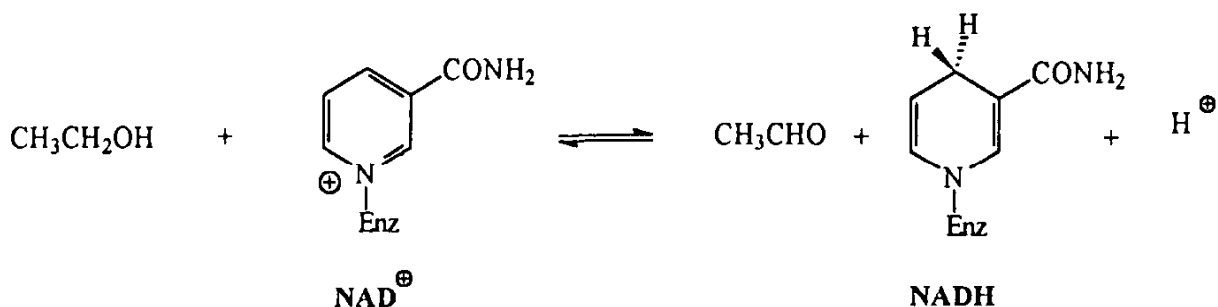
1.5 L'addition d'un nucléophile Nu[⊖] sur la pyridine conduit à la formation a priori des trois intermédiaires réactionnels : d₂, d₃ et d₄ qui, par élimination de LiH, conduisent respectivement aux trois produits D₂, D₃ et D₄. Expliciter la structure de ces derniers. En comparant la stabilité des systèmes π de d₂, d₃ et d₄ peut-on justifier la régiosélectivité observée sous contrôle cinétique?



	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
d₂	α+2,01β	α+1,44β	α+0,43β	α-0,73β	α-1,65β
d₃	α+2,19β	α+1,26β	α	α-0,47β	α-1,48β
d₄	α+2,22β	α+1,00β	α+0,53β	α-1,00β	α-1,26β

Energies des orbitales moléculaires π des intermédiaires réactionnels

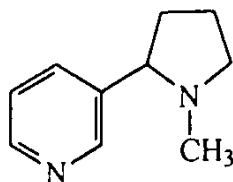
1.6 Chez l'homme, le coenzyme NAD[⊕] intervient dans de nombreuses réactions du métabolisme en particulier avec l'alcool deshydrogénase pour oxyder l'éthanol en acétaldéhyde.



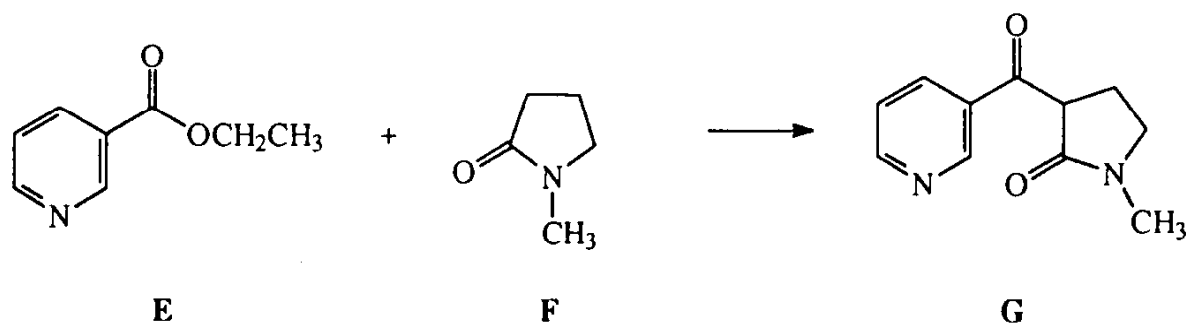
Expliquer pourquoi les dihydropyridines de type NADH peuvent servir d'agent chiral pour la réduction asymétrique d'une cétone telle que l'acétophénone.

2. Synthèse de la nicotine

La nicotine est un dérivé naturel de la pyridine, présent dans la feuille de tabac. Sa synthèse totale a été proposée pour la première fois en 1928.



2.1 La pyridine-3-carboxylate d'éthyle **E** mis en présence de N-méthylpyrrolidinone **F** et d'éthylate de sodium dans le benzène, conduit à **G**. Expliciter le mécanisme de cette réaction.

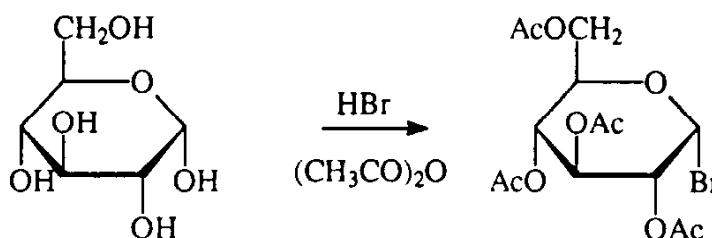


2.2 L'hydrolyse de **G** en milieu acide chlorhydrique concentré à 130°C donne **H** dont la décarboxylation fournit **I**. L'hydrogénation de ce dernier en présence de palladium sur charbon conduit à **J**. Le traitement de **J** par HI à 100°C pendant 4 heures fournit **K** qui mis en présence de carbonate de potassium et de potasse à chaud donne la nicotine racémique.

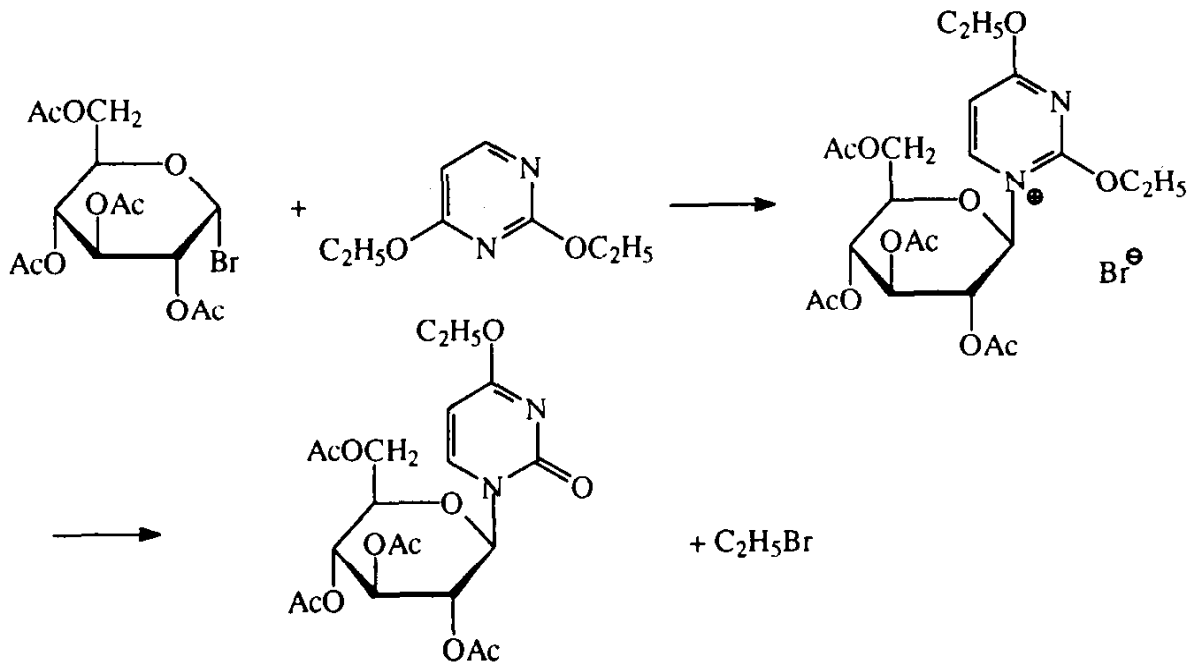
Donner les structures des composés **H**, **I**, **J** et **K** en détaillant les réactions intermédiaires.

3. Synthèse d'un nucléoside : la D-1-glucosyl cytosine

3.1 Le D-glucose est mis en présence d'acide bromhydrique et d'anhydride acétique. Justifier la bromation sélective sur le carbone anomère (on ne justifiera pas la stéréochimie observée).

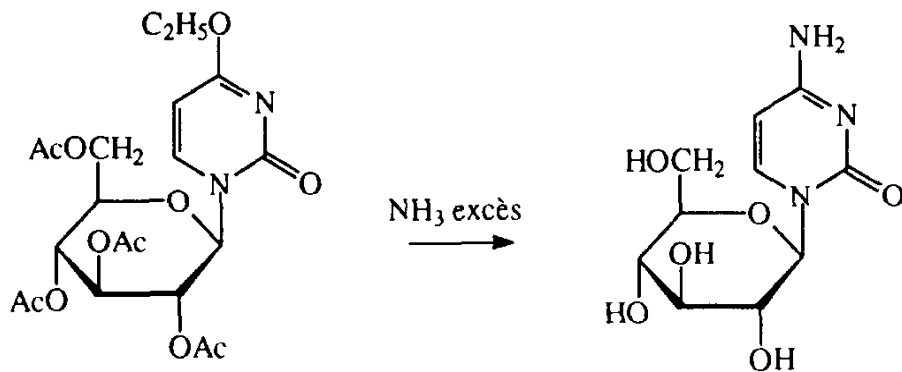


3.2 Le tétraacétate de 1-bromoglucose réagit sur la 2,4-diéthoxy-5-éthoxypyrimidine pour donner la 4-éthoxy-1-(tétraacétyl-D-glucosyl) pyrimid-2-one suivant :

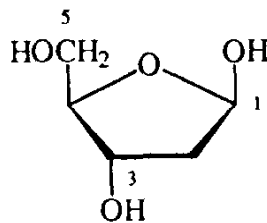


Proposer un mécanisme pour ces réactions.

3.3 Le traitement de la 4-éthoxy-1-(tétraacétyl-D-glucosyl) pyrimid-2-ône par une solution d'ammoniac en excès conduit à la D-1-glucosyl cytosine. Expliciter les réactions mises en jeu.



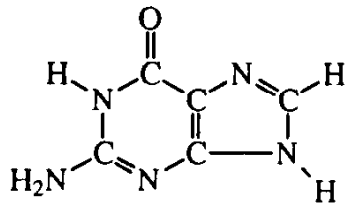
3.4 Quel nucléoside obtient-on en partant du 2-désoxyribofuranose par la synthèse précédente (3.1 à 3.3) ?



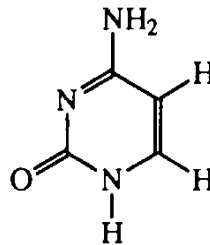
L'estérification avec de l'acide phosphorique de l'hydroxyle en 5 du désoxyribonucléoside obtenu permet d'obtenir le nucléotide correspondant. Ecrire sa formule développée.

3.5 L'ADN est un polymère de désoxyribonucléotides liés par la fonction ester entre l'hydroxyle en 3 d'un nucléotide et le phosphate d'un autre nucléotide. Il comporte deux chaînes construites de telle manière que, lorsqu'elles sont enroulées en formant une structure hélicoïdale, des liaisons hydrogène s'établissent entre paire de bases puriques et pyrimidiques.

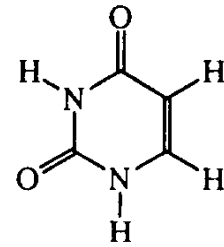
On veut étudier maintenant les associations entre paire de bases guanine-cytosine (GC) et guanine-uracile (GU).



Guanine



Cytosine



Uracile

Faire un schéma représentant les associations GC et GU.

73.0.2

J. 5304

SESSION DE 1995**concours externe
de recrutement de professeurs agrégés****section : sciences physiques**

option : chimie

épreuve B : composition de physique

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.

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

L'épreuve comporte deux problèmes indépendants; chaque problème est constitué de plusieurs parties dont de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

PREMIER PROBLEME

METHODES DE MESURES DE RESISTANCES

Ce problème étudie quelques méthodes de mesure de résistances en utilisant les théorèmes de Thévenin et de Norton.

PARTIE I: THEOREMES DE THEVENIN ET DE NORTON.

I.1. Théorème de Thévenin.

Soit un réseau électrique, constitué de dipôles électrocinétiques tous linéaires, ne contenant pas de générateurs commandés par une grandeur extérieure au réseau. On choisit deux points A et B du réseau, on appelle e_{AB} la f.e.m. équivalente et R_{AB} la résistance équivalente. Les conventions utilisées pour la tension électrique entre A et B et l'intensité du courant sont définies sur la Figure 1.

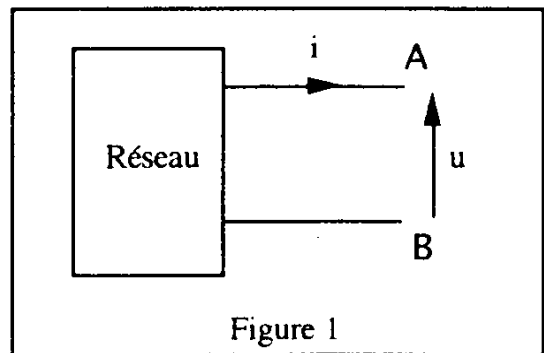


Figure 1

I.1.1. Représenter le schéma équivalent de Thévenin de ce réseau entre les points A et B.

I.1.2. Ecrire l'équation de la caractéristique du dipôle AB.

I.1.3. Pour un réseau linéaire, quelconque comment déterminer e_{AB} et R_{AB} (on envisagera les deux types de sources: source de tension et source de courant)?

I.2. Théorème de Norton.

Pour le réseau utilisé à la question I.1.

I.2.1. Représenter le schéma équivalent de Norton. On appelle i_{AB} le courant électromoteur équivalent et G_{AB} la conductance équivalente.

I.2.2. Ecrire l'équation de la caractéristique du dipôle AB.

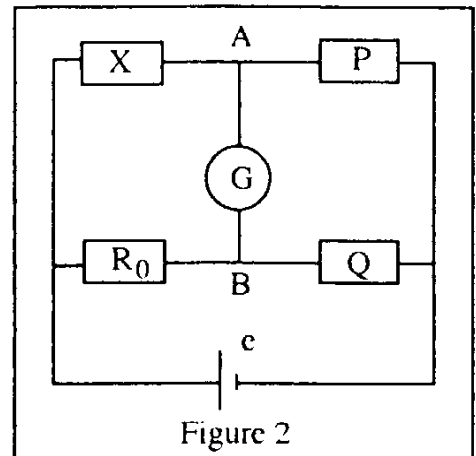
I.2.3. Pour un réseau linéaire quelconque comment déterminer i_{AB} et G_{AB} ?

I.2.4. Exprimer i_{AB} et G_{AB} en fonction de e_{AB} et R_{AB} .

PARTIE II: PONT DE WHEATSTONE.

Le pont de Wheatstone (Figure 2) est utilisé en courant continu pour la mesure précise de résistances. Il est constitué de quatre conducteurs ohmiques de résistances X, P, R_0 et Q .

X est la résistance à mesurer, les autres sont des résistances étalonnées variables. Il est alimenté par une pile de f.e.m e et de résistance interne négligeable; G est un galvanomètre équivalent à un conducteur ohmique de résistance g .



II.1 Utilisation du théorème de Thévenin.

Donner la représentation de Thévenin du réseau linéaire entre les points A et B sans le galvanomètre. Exprimer e_{AB} et R_{AB} en fonction de e, R_0, P, Q et X .

II.2. Equilibre du pont.

II.2.1. En utilisant le modèle de Thévenin de la question I.1., représenter le circuit simplifié permettant de calculer i , intensité du courant circulant dans le galvanomètre.

II.2.2. En déduire l'expression de i en fonction de e_{AB}, R_{AB} et g , puis en fonction de e, R_0, P, Q, X et g .

II.2.3. Le pont de Wheatstone est équilibré quand $i = 0$. En déduire une relation à l'équilibre entre X, P, R_0 et Q .

II.3. Précision de la mesure

R_0 est réalisée avec des boîtes étalonnées à décades:

de 1 à 10 ohms, de 10 à 100 ohms, de 100 à 1000 ohms montées en série;

P/Q est réalisée avec une boîte de rapport permettant d'obtenir les différentes valeurs de P/Q égales à: $10^{+2}, 10, 1, 10^{-1}, 10^{-2}$.

II.3.1. On choisit $P/Q = 1$. Le courant change de sens dans le galvanomètre quand R_0 passe de 66 ohms à 67 ohms. Donner un encadrement de la valeur de X . Quelles sont l'incertitude absolue et l'incertitude relative de cette mesure?

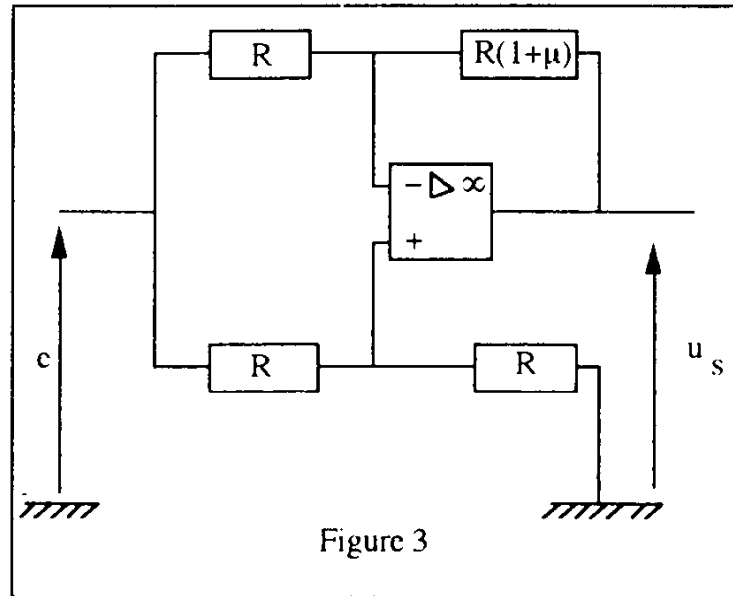
II.3.2. On choisit $P/Q = 10$ et on mesure la même résistance. Quel est l'encadrement de la mesure de X dans ce cas?

Quelle est l'incertitude relative?

II.3.3. Quel est a priori le meilleur choix du rapport P/Q ?

II.4. Pont légèrement déséquilibré

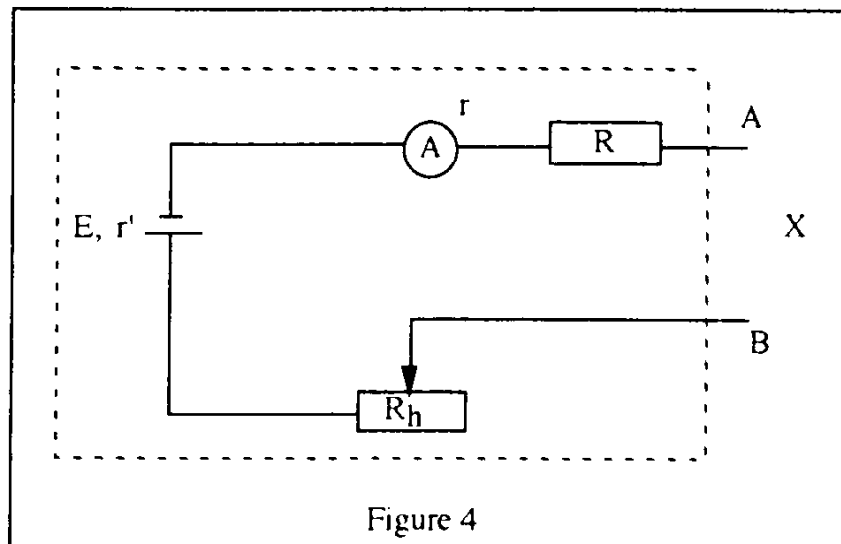
Dans certains cas il est intéressant de mesurer une faible variation de résistance: X passe de la valeur R à $R(1+\mu)$. Le montage de la Figure 3 utilise un amplificateur opérationnel supposé idéal fonctionnant en régime linéaire (tension différentielle d'entrée nulle). Exprimer u_s en fonction de μ et de c .



PARTIE III: OHMMETRE ANALOGIQUE A SOURCE DE TENSION.

III.1. Principe

L'appareil (Figure 4) comporte une pile de f.e.m E et de résistance interne r' qui débite dans un circuit comprenant un milliampèremètre à aiguille de résistance interne r , un conducteur ohmique de résistance R , un rhéostat de résistance R_h .



III.1.1. Tarage: avant chaque utilisation sur un calibre donné, il convient de relier A et B par un court-circuit et de régler la valeur de R_h pour obtenir la déviation maximale de l'aiguille du milliampèremètre, soit n_0 divisions.

Quelle est la valeur de l'intensité I_0 dans le circuit?

III.1.2. Mesure: le conducteur ohmique de résistance à mesurer X est branché entre A et B; l'aiguille dévie de n divisions.

Quelle est la valeur de l'intensité I dans le circuit?

III.1.3. Exprimer X en fonction de E, I_0 et I puis en fonction de n, n_0 et des résistances du circuit.

III.1.4. Dans cette utilisation particulière le milliampèremètre est gradué en ohm. Représenter l'allure de la courbe X fonction de n.

III.1.5. Application numérique: $I_0=50$ mA, $n_0=100$, $E=1,5$ V.

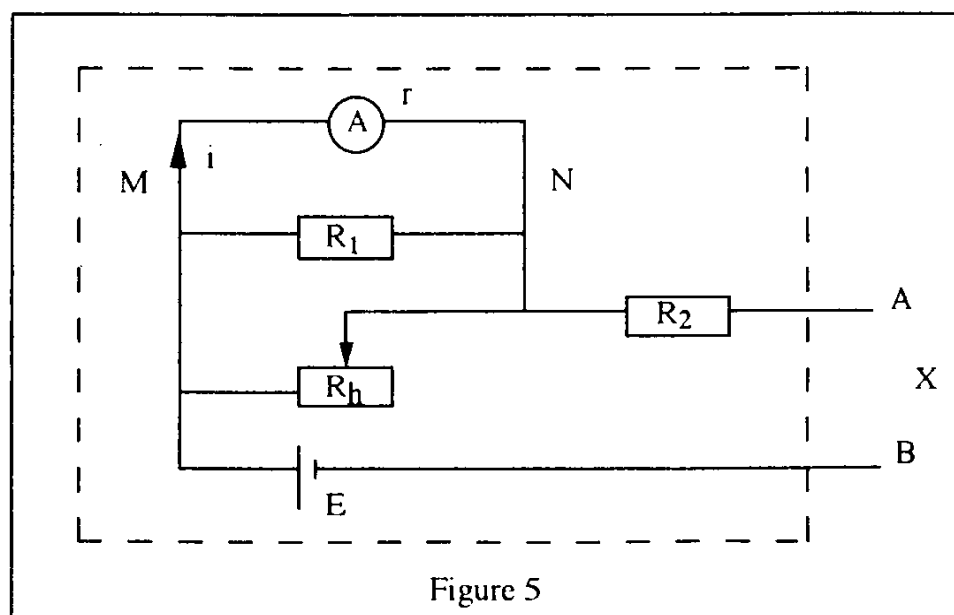
Déterminer le nombre de divisions lues pour les valeurs suivantes de X en ohm: 10, 30, 100, 300 et 1000.

Quelles remarques vous suggère la graduation de l'ohmmètre? Pour quelle valeur de n l'incertitude relative est-elle minimale?

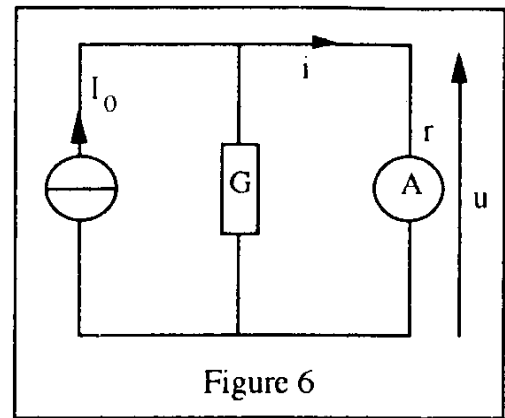
III.1.6. Mesure: sur la graduation précédente, on mesure, pour X placée entre A et B, 31 divisions; le milliampèremètre est de classe 1,5. Donner un encadrement de X.

III.2. Ohmmètre à tarage shunt

La déviation de l'aiguille de l'ohmmètre de la question III.1. dépend, directement ou indirectement, par le réglage de R_h , de la valeur de E. Pour remédier à cet inconvénient, on utilise le montage de la Figure 5. Le générateur a une f.e.m. E et une résistance interne négligeable, R_h est la résistance du rhéostat, r celle du milliampèremètre, X la résistance à mesurer entre A et B.



III.2.1. Schéma équivalent: donner la représentation de Norton de la portion de circuit MN correspondant au montage sans la branche contenant le milliampèremètre. En déduire le schéma équivalent de la Figure 6. Donner les expressions de I_0 et de G (conductance équivalente).



III.2.2.1. Exprimer l'intensité i dans le milliampèremètre en fonction de E , R_1 , X , r , R_h et R_2 .

III.2.2.2. En déduire l'expression de i_0 , intensité dans le milliampèremètre, quand A et B sont court-circuitées.

III.2.3. Approximation: l'avantage du tarage shunt est que R_h peut être grand devant r . En négligeant r/R_h devant l'unité, donner l'expression approchée de i . Mettre cette expression sous la forme suivante: $i = \frac{E \cdot k}{X + R}$.

k est un facteur sans dimension à exprimer en fonction de R_1 et r , R une résistance à exprimer en fonction de r , R_1 et R_2 .

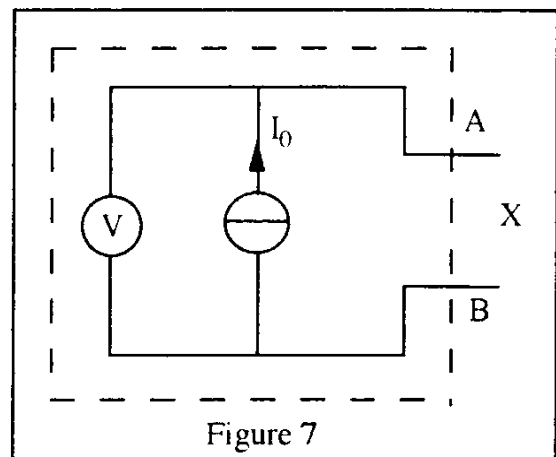
III.2.4. Graduation: l'aiguille dévie de n divisions pour i et n_0 pour i_0 . Exprimer X en fonction de n , n_0 , R ; montrer que l'échelle est valable quelque soit l'état de la pile.

PARTIE IV: OHMMETRE NUMERIQUE A SOURCE DE COURANT.

IV.1. Principe

L'appareil (Figure 7) comporte un générateur de courant (courant électromoteur I_0), un voltmètre numérique V .

Le conducteur ohmique de résistance X à mesurer est branché entre A et B.



Mesure: le voltmètre est un appareil à 20000 points de mesure sur le calibre 2V, c'est à dire qu'il peut afficher 20000 tensions positives dans l'intervalle 0,0000 V et 1,9999 V. L'incertitude absolue est de 2 unités de la décade de poids le plus faible (dernier chiffre de droite).

Pour X , l'affichage est 0,0665 V. Calculer l'incertitude relative sur la mesure de la tension. En déduire un encadrement de X ; $I_0 = 1$ mA.

IV.2. Voltmètre numérique:

IV.2.1. Générateur de rampe: le montage de la Figure 8 comprend un générateur de courant I_1 , un condensateur de capacité C , un interrupteur K .

A l'instant $t = 0$, on ouvre K .

IV.2.1.1. Exprimer $u_{C1}(t)$ tension aux bornes du condensateur en fonction de I_1 , C et t .

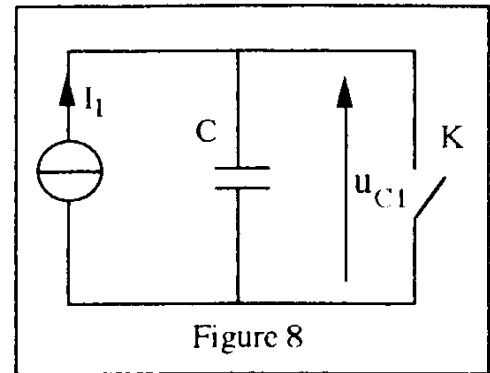


Figure 8

IV.2.1.2. On branche un voltmètre de résistance interne R pour mesurer U_C . Donner la représentation de Thévenin du montage aux bornes du condensateur. En déduire l'équation différentielle à laquelle obéit u_C . Déterminer la solution $u_{C2}(t)$.

IV.2.1.3. Application numérique: $I_1 = 0,2 \text{ mA}$; $C = 10 \mu\text{F}$; $R = 10 \text{ M}\Omega$.

Comparer $u_{C1}(t)$ et $u_{C2}(t)$ pour $t = 1 \text{ s}$. Conclusion?

IV.2.2. Comparateur (figure 9): il est constitué d'un amplificateur opérationnel (AOP) supposé idéal, fonctionnant en commutation. Dans ce cas, la tension de sortie est égale à $\pm V_{SAT}$ suivant le signe de la tension différentielle d'entrée ϵ .

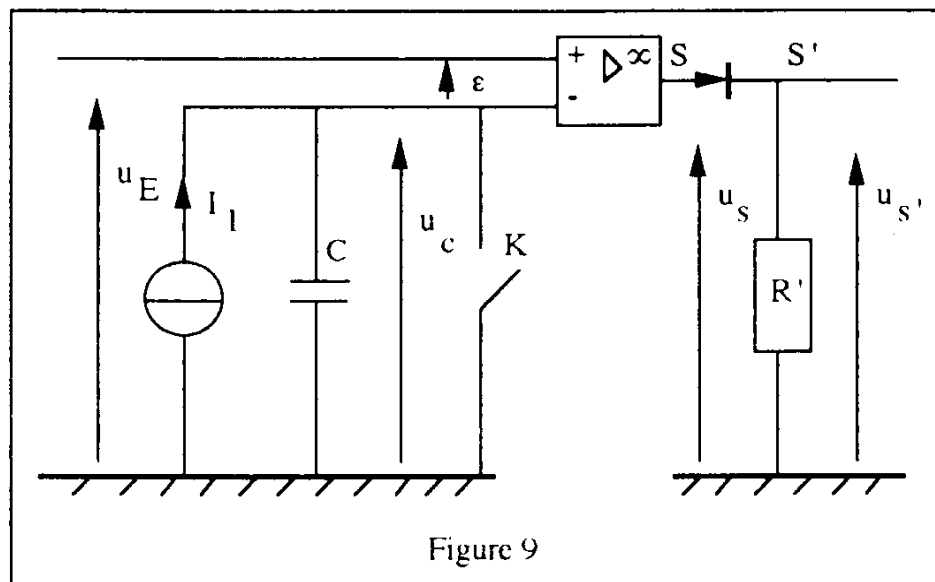


Figure 9

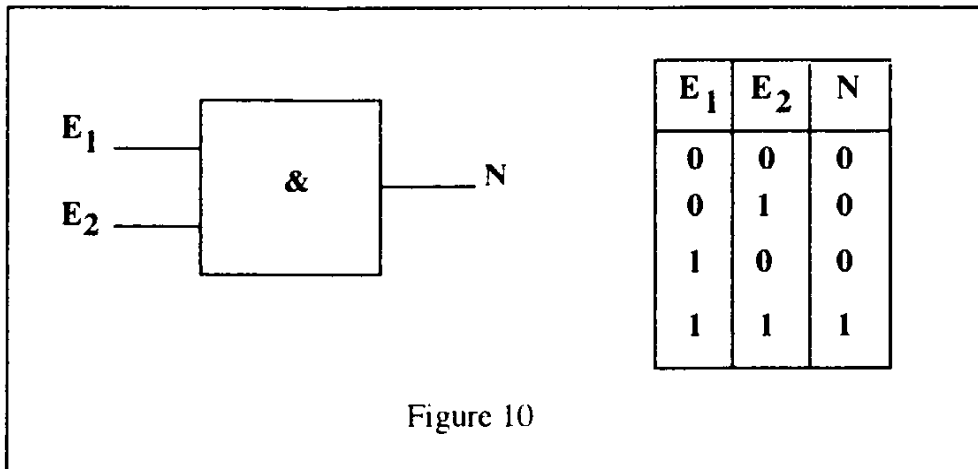
IV.2.2.1. A l'instant $t=0$, on ouvre K . u_E est la tension constante à mesurer.

Déterminer à quel instant t_1 , la tension u_s change de signe.

Application numérique: $u_E = 66,5 \text{ mV}$; $I_1 = 0,2 \text{ mA}$; $C = 10 \mu\text{F}$.

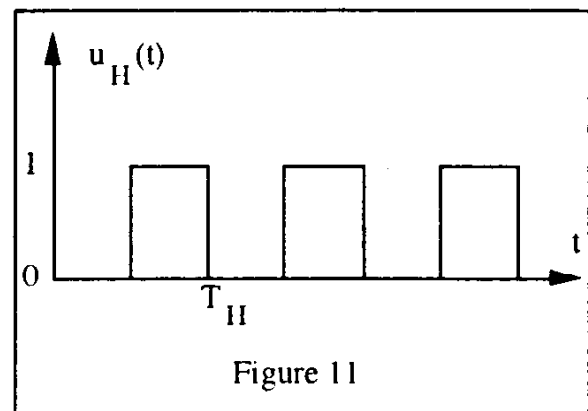
IV.2.2.2. Une diode idéale est placée entre S et S' . Représenter $u_{s'}(t)$ pour $0 < t < 2t_1$.

IV.2.3. Porte logique: Le voltmètre numérique contient une porte logique ET dont le symbole et la table de vérité sont donnés Figure 10.



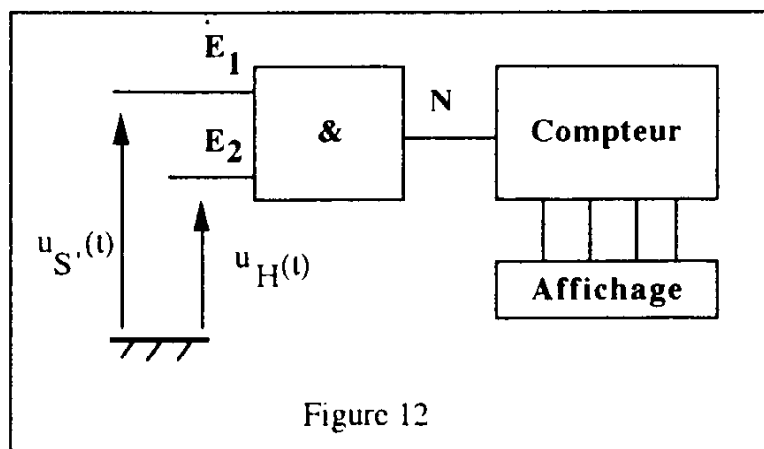
L'entrée E_1 est reliée à la sortie S' du comparateur.
L'entrée E_2 est alimentée par un signal d'horloge (Figure 11) $u_H(t)$ avec $T_H < t_1$.

Représenter $u_N(t)$ pour $0 < t < 2t_1$ et $T_H = t_1/5$.



Proposer un montage qui génère un signal d'horloge?

IV.2.4. Affichage numérique: entre 0 et t_1 le signal $u_N(t)$ est périodique. Le compteur (Figure 12) compte le nombre de périodes n_1 entre 0 et t_1 , puis s'arrête; n_1 est transmis à l'affichage.



Déterminer n_1 en utilisant t_1 calculé à la question IV.2.2.1. et $T_H = 5 \mu s$.

DEUXIEME PROBLEME

SEPARATION ISOTOPIQUE

Dans ce problème, on étudie les principes physiques de différentes méthodes de séparation isotopique: mise en évidence d'isotope par un spectromètre de masse, séparation par centrifugation ou par diffusion gazeuse.

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

Données:

charge élémentaire $e=1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
 nombre d'Avogadro $N=6,02 \cdot 10^{23}$

constante des gaz parfait $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}$
 champ de pesanteur $g=9,81 \text{ m.s}^{-2}$

En coordonnées cylindriques (r, θ, z) , le gradient, d'un champ scalaire $U(r, \theta, z)$ a pour expression:

$$\mathbf{A} = \text{grad}U = \begin{cases} A_r = \frac{\partial U}{\partial r} \\ A_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial \theta} \\ A_z = \frac{\partial U}{\partial z} \end{cases}$$

On se place pour toute l'étude dans le référentiel terrestre supposé galiléen et dans le cadre de la mécanique classique.

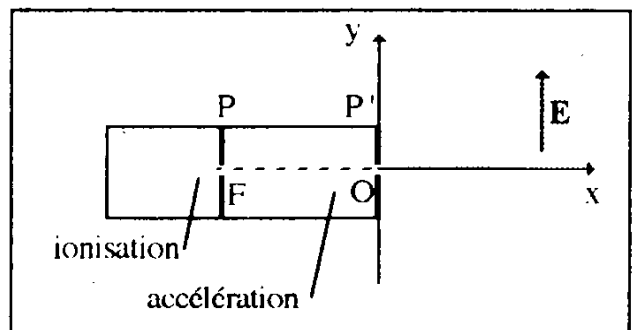
PARTIE I : SPECTROMETRE DE MASSE.

Le poids des particules est négligeable devant les forces électromagnétiques.

I.1. Action des champs électrostatique et magnétostatique sur une particule chargée

I.1.1. On produit des ions positifs, de charge q , qui sortent de la chambre d'ionisation par une fente F avec une vitesse négligeable. On considère deux types d'ions de même charge et de masses différentes m_1 et m_2 , ils sont accélérés par une tension U_0 appliquée entre les deux plaques P et P' , $V(P)-V(P')=U_0$ avec U_0 positif. Donner les expressions de leurs énergies cinétiques et de leurs vitesses v_1 et v_2 en O .

I.1.2. A la sortie de F , les ions pénètrent dans un champ électrostatique uniforme \mathbf{E} orthogonal aux vitesses initiales. A partir de l'étude de leurs trajectoires, montrer que ce dispositif ne permet pas de séparer les deux espèces d'ions.



I.1.3. Etablir la nature et les caractéristiques de la trajectoire d'une particule chargée de masse m , de charge q , dans un champ magnétique uniforme et indépendant du temps lorsque la vitesse initiale de la particule v est orthogonale à B .

I.1.4. En déduire que si on remplace dans le dispositif du I.1.2. le champ E par un champ magnétique uniforme B orthogonal aux vitesses v_1 et v_2 les trajectoires des deux espèces d'ions sont distinctes.

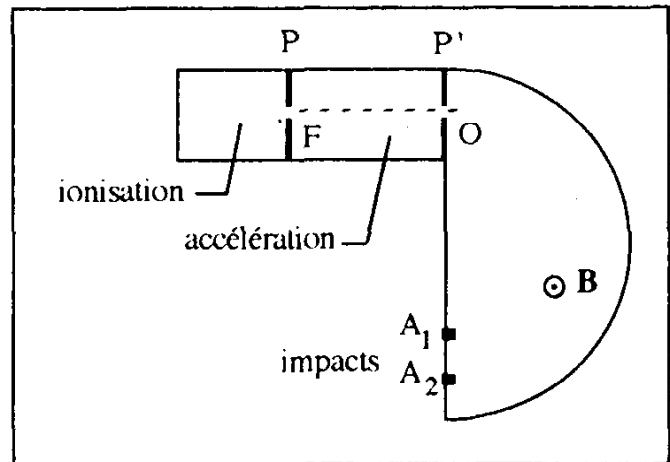
I.2. Spectromètre de Dempster.

I.2.1. On réalise l'appareil ci contre, composé d'une chambre d'ionisation, d'un dispositif d'accélération et d'une zone de déviation par le champ magnétique B uniforme.

On note la différence de potentiel

$$V(P) - V(P') = U_0.$$

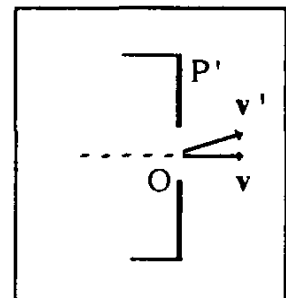
La vitesse en F des ions est négligeable.



Déterminer l'écart entre les points d'impacts A_1 et A_2 des ions de masse m_1 et m_2 de charge q .
Application numérique: norme de $B = 0,10$ T, $U_0 = 3000$ V, $m_1 \approx 68$ u et $m_2 \approx 70$ u (2 isotopes du zinc, charge des ions $2e$), unité de masse atomique $u = 1,67 \cdot 10^{-27}$ kg.

I.2.2. Focalisation.

En réalité, au point O, les ions de même nature ont des vitesses de même module, mais de direction variées. Par exemple, un ion de masse m et de charge q a une vitesse v' faisant un angle α faible avec la direction principale du faisceau caractérisée par la vitesse v .



I.2.2.1. Dessiner les trajectoires correspondant aux deux vitesses v et v' .

I.2.2.2. Calculer pour α petit l'écart correspondant des points d'impact. Commenter le résultat.

I.2.2.3. Quel est l'avantage du spectromètre de Dempster par rapport à un dispositif analogue où la déviation magnétique serait plus faible (90° par exemple)?

I.2.3 Quantité obtenue d'un isotope.

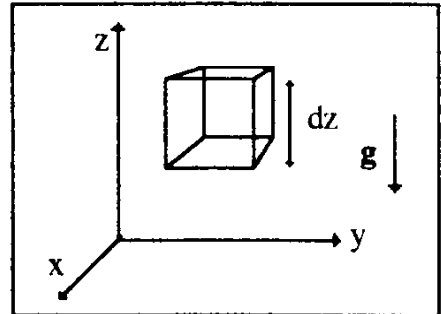
Sachant que la largeur des fentes et les problèmes de focalisation ne permettent de collecter que 70% des ions $^{68}\text{Zn}^{2+}$ émis par la source, déterminer la masse obtenue en 24 heures de l'isotope ^{68}Zn pour une intensité totale du faisceau (tous les isotopes portant une charge $+2e$) de 1 mA. (abondance de l'isotope ^{68}Zn dans le zinc: 18,5 %)

Bien que ces méthodes de séparation électromagnétiques aient été utilisées pour préparer des quantités non négligeables d'un isotope (^{235}U avec les calutrons), on réserve généralement ces techniques à l'analyse et on emploie pour obtenir de grande quantité d'isotope, d'autres méthodes basées sur l'enrichissement progressif d'un mélange.

PARTIE II : ENRICHISSEMENT PAR ULTRA CENTRIFUGATION.

II.1. Préliminaire: statique des fluides.

II.1.1. On considère un fluide de masse volumique ρ , en équilibre dans le champ de pesanteur. Montrer, en exprimant les conditions d'équilibre d'un élément de fluide contenu dans un parallélépipède élémentaire, que $\frac{dp}{dz} = -\rho g$ avec p la pression à l'altitude z , et g l'intensité du champ de pesanteur.



II.1.2. Applications.

II.1.2.1. Exprimer, pour un fluide incompressible, la pression en fonction de z et de $p_0 = p(z=0)$ dans un lieu où le champ de pesanteur g est uniforme.

II.1.2.2 En déduire la valeur en pascals d'une différence de pression correspondant à une hauteur de mercure de 1 mm (masse volumique du mercure $\rho = 13\,600 \text{ kg.m}^{-3}$).

II.1.2.3. Equilibre isotherme de l'atmosphère: exprimer $p(z)$ pour l'atmosphère avec les hypothèses suivantes: air considéré comme un gaz parfait de masse molaire M , température T uniforme, intensité du champ de pesanteur uniforme.

II.1.3. Généralisation.

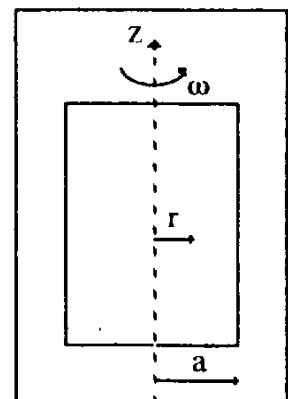
On admet le résultat général suivant:

lorsqu'un fluide est soumis à des forces de densité volumique f_v (force par unité de volume) la condition d'équilibre s'écrit: $\text{grad}p = f_v$.

Retrouver pour un fluide dans le champ de pesanteur le résultat précédent.

II.2. Principe de la centrifugation.

Un récipient cylindrique (hauteur h , rayon a) contient un gaz assimilable à un gaz parfait de masse molaire M . Ce cylindre est en rotation à la vitesse angulaire ω autour de son axe vertical. On admet que la température T du gaz est constante et que le gaz est en équilibre dans le référentiel lié au cylindre.



Dans un référentiel non galiléen, l'expression de la condition d'équilibre fait intervenir les forces d'inertie: la somme de toutes les forces, y compris celles d'inertie, est nulle.

II.2.1. La force d'inertie s'exerçant sur une molécule (fixe dans le référentiel lié au cylindre), de masse m située à la distance r de l'axe a pour expression en coordonnées cylindriques de base $(\mathbf{u}_r, \mathbf{u}_\theta, \mathbf{u}_z)$: $\mathbf{F} = m r \omega^2 \mathbf{u}_r$.

Soit une vitesse angulaire $\omega = 25\,000$ tr/min et $r = 10$ cm. Donner la valeur de ω en radians par seconde et comparer numériquement la force d'inertie et le poids de la molécule.

Dans la suite on néglige le poids des molécules.

II.2.2. Exprimer \mathbf{f}_v correspondant à la force d'inertie.

Déterminer la pression du gaz en fonction de r et de la pression sur l'axe $p(0)$.

De même exprimer le nombre de molécules par unité de volume $C(r)$, en fonction de $C(0)$.

II.3. Séparation de deux isotopes.

II.3.1. Le cylindre est ensuite rempli d'un mélange de deux gaz (masses molaires M_1 et M_2 avec $M_1 < M_2$). Donner l'expression de $s(r) = \frac{C_2(r)}{C_1(r)}$ sous la forme $s(r) = s(0) \cdot f(r)$ où $s(0) = \frac{C_2(0)}{C_1(0)}$

évalué sur l'axe $r=0$ et $f(r)$ est une fonction de r .

Dans la suite du problème, toutes les valeurs des grandeurs sur l'axe seront notées $G(0)$.

II.3.2. On définit le facteur de séparation par le rapport des nombres C_2/C_1 à la périphérie du cylindre et sur l'axe, c'est à dire $q = \frac{s(a)}{s(0)}$. Donner l'expression de q et vérifier que ce facteur dépend de la différence des masses molaires.

II.3.3. Application numérique.

On introduit un mélange d'hexafluorure d'uranium $^{235}\text{UF}_6$ et $^{238}\text{UF}_6$. Calculer le facteur de séparation q à 27°C , et à 127°C . Commenter les résultats. Données: $\omega = 25\,000$ tr/min, $a = 10$ cm. $M(\text{F}) = 19$ g.mol $^{-1}$, $M(^{235}\text{U}) = 235$ g.mol $^{-1}$, $M(^{238}\text{U}) = 238$ g.mol $^{-1}$.

II.3.4. En pratique, on remplit le cylindre immobile sous une pression initiale P_{in} , puis on le met en rotation. Dans le cas d'un gaz unique, en utilisant la conservation du nombre de moles, montrer que la pression sur l'axe $p(0)$ intervenant dans la loi établie à la question II.2.2.

s'exprime en fonction de P_{in} par la relation $p(0) = P_{in} \frac{\alpha a^2}{\exp(\alpha a^2) - 1}$ avec $\alpha = \frac{M\omega^2}{2RT}$.

II.3.5. Le cylindre immobile est ensuite rempli sous la pression totale P_{in} d'un mélange d'hexafluorure d'uranium $^{235}\text{UF}_6$ et $^{238}\text{UF}_6$ à 27°C . On considère que c'est un mélange idéal de gaz parfaits.

La fraction molaire initiale en $^{235}\text{UF}_6$ est $x_{in} = 0,007$.

II.3.5.1 On met en rotation le cylindre, exprimer les pressions partielles sur l'axe, $p_1(0)$ de $^{235}\text{UF}_6$ et $p_2(0)$ de $^{238}\text{UF}_6$ en fonction de P_{in} et de x_{in} .

II.3.5.2. On définit le facteur de richesse en $^{235}\text{UF}_6$ par $R_C = \frac{x}{1-x}$ x étant la fraction molaire en $^{235}\text{UF}_6$. On admet que par pompage on peut récupérer le gaz enrichi sur l'axe, calculer le taux d'enrichissement $\tau = R_C(0) / R_{Cin}$.

Application numérique avec les valeurs précédentes (cf. II.3.3).

II.3.6. Combien de fois faut-il recommencer l'opération d'enrichissement à 27°C pour obtenir un taux d'enrichissement de 10 ?

PARTIE III : ENRICHISSEMENT PAR DIFFUSION GAZEUSE.

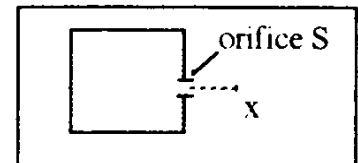
III.1 Phénomène de diffusion.

Etude d'une fuite.

Un récipient de volume V contient une mole de gaz parfait à la température T . On perce un orifice de surface S dans la paroi; le récipient est en contact avec une enceinte dans laquelle on maintient le vide. On admet que la répartition des vitesses des molécules dans le récipient reste la même que celle à l'équilibre.

III.1.1. Enoncer un critère sur la dimension de l'orifice pour que l'hypothèse précédente soit valable.

III.1.2. Montrer que le nombre de molécules sortant par l'orifice par unité de temps est: $D=K\langle v_x \rangle$, $\langle v_x \rangle$ représentant la valeur moyenne de la composante v_x de la vitesse des molécules sortantes (v_x positif) et K une constante que l'on exprimera en fonction de S, V et N le nombre de molécules dans l'enceinte.



La loi de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann permet de calculer $\langle v_x \rangle$;

on obtient $\langle v_x \rangle = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$ (k constante de Boltzmann et m masse d'une molécule).

III.2. Principe de la séparation isotopique par diffusion.

III.2.1. Le récipient contient maintenant un mélange de deux gaz de masses molaires M_1 et M_2 (avec $M_1 < M_2$); on note respectivement N_1 et N_2 le nombre de molécules de chaque espèce dans le récipient. Calculer le rapport D_1/D_2 , D_1 correspondant au nombre de molécules de type 1 sortant par l'orifice en une seconde. Commenter le résultat.

III.2.2. Si on limite la diffusion à une durée brève, on peut définir le taux d'enrichissement τ en molécule 1 comme le rapport des coefficients de richesse dans le gaz diffusé $R_d = \frac{D_1}{D_2}$ et dans

le gaz initial $R_{in} = \frac{N_1}{N_2}$. Exprimer $\tau = \frac{R_d}{R_{in}}$ en fonction de M_1 et M_2 , calculer τ pour un mélange d'hexafluorure d'uranium $^{235}\text{UF}_6$ et $^{238}\text{UF}_6$.

Donner les résultats avec trois chiffres après la virgule.

III.2.3. On réalise un dispositif à 500 étages d'enrichissement; le gaz enrichi de l'étage n alimentant l'entrée de l'étage $n+1$.

III.2.3.1. En considérant que le taux d'enrichissement en molécules 1 de chaque étage a la valeur précédente, calculer numériquement le taux d'enrichissement total τ_T du dispositif alimenté par le mélange d'hexafluorure d'uranium $^{235}\text{UF}_6$ et $^{238}\text{UF}_6$.

III.2.3.2. Si la fraction molaire initiale en $^{235}\text{UF}_6$ est $x_i = 0,007$, calculer la fraction molaire en $^{235}\text{UF}_6$ à la sortie.

SESSION DE 1995

**concours externe
de recrutement de professeurs agrégés**

section : sciences physiques

option : chimie

épreuve C
composition de chimie (applications)

Durée : 6 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.

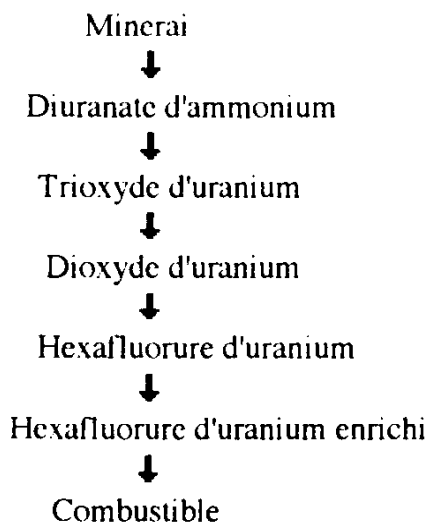
L'usage de tout ouvrage de référence et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Les candidats composeront sur du papier quadrillé 5 × 5

Le sujet est constitué de deux parties totalement indépendantes; chacune de celles-ci comporte de nombreuses questions qui peuvent être abordées indépendamment les unes des autres.

PREMIÈRE PARTIE A PROPOS DE L' URANIUM

Le but de ce problème est d'étudier les différentes étapes de l'industrie de l'uranium qui conduisent du minerai au combustible nucléaire . Elles sont schématisées ci-dessous :



I: ETUDE DU MINERAI

L'uranium apparaît dans les principaux minerais uranifères sous des formes minérales très variées où il présente les deux degrés d'oxydation IV et VI .
Nous nous intéressons ici à l'uranite UO_2 .

L'uranite est un cristal ionique constitué d'ions:

U^{4+} ($r_+ = 114 \text{ pm}$) et O^{2-} ($r_- = 124 \text{ pm}$).

I.1. L'environnement d'un cation dans un cristal ionique est fonction, entre autres choses, du rapport r_+ / r_- .

I.1.1. Rappeler les environnements usuellement rencontrés.

I.1.2. Pour chacun d'eux, quelles sont les limites théoriques de stabilité?

I.1.3. En déduire quel est l'environnement attendu dans le cas de l'uranite.

I.1.4. Quelle structure connaissez vous satisfaisant cette stéréochimie?

I.1.5. Représenter alors la maille cristalline correspondante.

I.1.6. En déduire le paramètre de cette maille, ainsi que la masse volumique de l'uranite (masse molaire atomique de l'uranium : 238 g.mol^{-1}).

I.2. La formule précise de l'uranite est en fait UO_{2+x} où x varie en fonction de la température et de la pression partielle de dioxygène . Le paramètre de la maille noté a varie alors selon :

$$a \text{ (pm)} = 545,7 - 12 x$$

Donner une interprétation plausible de ce phénomène et la justifier (une page maximum).

II: OBTENTIONS DU DIURANATE D' AMMONIUM ET DU TRIOXYDE D'URANIUM

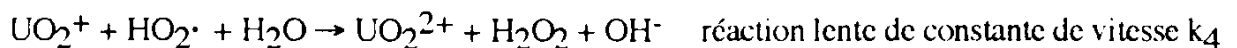
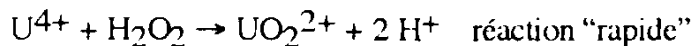
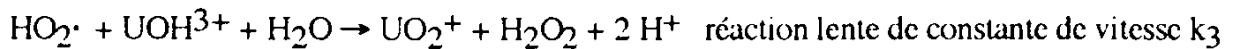
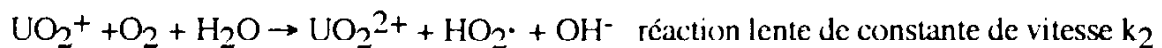
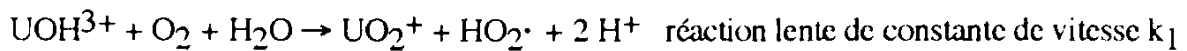
Le minerai est d'abord solubilisé par attaque à l'acide nitrique, puis oxydé en U(VI). Il y a ensuite purification par extraction avec un solvant ou une résine échangeuse d'ions, puis concentration et enfin précipitation du diuranate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ par addition d'ammoniac.

II.1. OXYDATION DE U^{4+} EN CATION URANYLE UO_2^{2+}

Elle peut être réalisée par de l'air suroxygéné.

II.1.1. Equilibrer l'équation-bilan de cette oxydation en milieu acide.

II.1.2. Pour cette réaction, il a été proposé le mécanisme suivant :



II.1.2.1. Expliquer pourquoi ce mécanisme peut être qualifié de réaction en chaîne linéaire.

Quelles sont les étapes d'amorçage (initiation), de propagation et de terminaison?

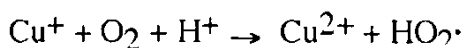
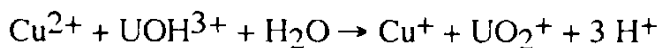
II.1.2.2. Montrer que ce mécanisme est compatible avec la loi de vitesse observée:

$$v = - d[\text{U}^{4+}] / dt = F \cdot [\text{U}^{4+}] \cdot [\text{O}_2] / [\text{H}^+]$$

où F est une expression que l'on précisera des constantes de vitesse k_i ainsi que de la constante d'équilibre K.

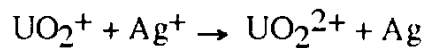
II.1.2.3. On choisit expérimentalement d'opérer en milieu basique. Justifier.

II.1.2.4. La vitesse de la réaction est fortement augmentée par l'addition d'ions cuivriques. Pour expliquer l'effet catalytique de ces ions, on a proposé leur intervention par les réactions suivantes:



Justifier l'influence catalytique des ions cuivriques.

II.1.2.5. Les ions argent sont susceptibles de réagir sur les espèces présentes dans le milieu selon les réactions :



Quel sera l'effet sur la vitesse de la réaction d'une addition d'ions argent ? Justifier la réponse.

II.1.3. Après oxydation, l'addition d'hydroxyde de sodium donne un précipité brut de diuranate de sodium $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$.

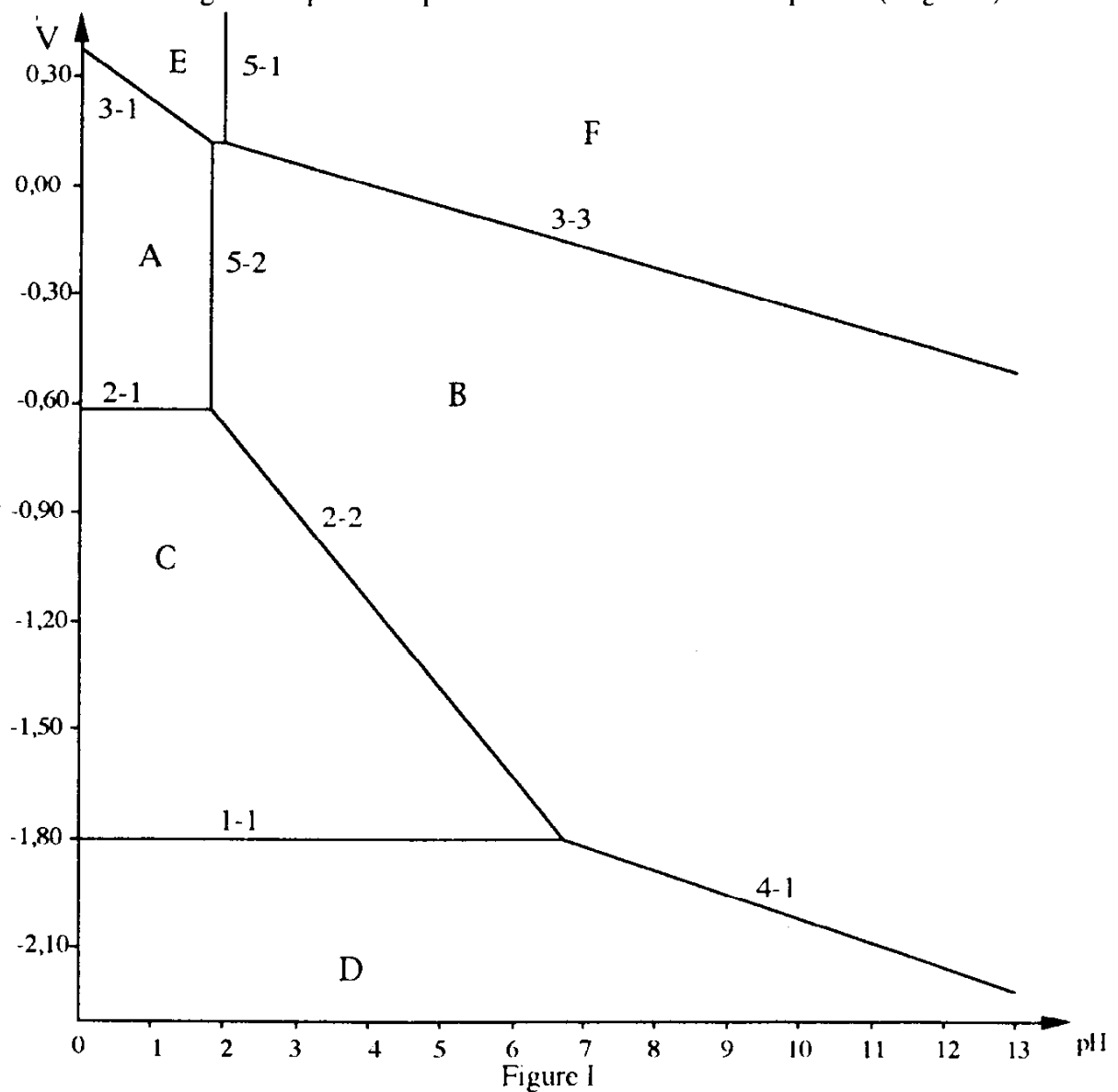
II.1.3.1. Proposer une stéréochimie pour l'ion diuranate.

II.1.3.2. Ecrire l'équation et justifier la formation de diuranate en milieu suffisamment basique.

II.2. ETUDE D'UNE METHODE DE DOSAGE DES IONS URANYLE

II.2.1. Diagramme potentiel-pH de l'uranium

On donne le diagramme potentiel-pH de l'uranium en solution aqueuse (Figure I)



Ce diagramme a été tracé à 298K en prenant les concentrations des espèces en solution égales à 1 mol L^{-1} et en se limitant aux espèces:
 U métal , U^{3+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , $\text{U}(\text{OH})_3$ (solide), $\text{U}(\text{OH})_4$ (solide), $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (solide).

Les données suivantes ont été utilisées :

Potentiels standard d'oxydoréduction à $\text{pH} = 0$ et à 25°C :
 U^{3+} / U : $-1,80 \text{ V}$; $\text{U}^{4+} / \text{U}^{3+}$: $-0,61 \text{ V}$; $\text{UO}_2^{2+} / \text{U}^{4+}$: $0,33 \text{ V}$

Produits de solubilité à 25°C :
 $\text{U}(\text{OH})_3$: $\text{pKs} = 18,5$; $\text{U}(\text{OH})_4$: $\text{pKs} = 49$; $\text{UO}_2(\text{OH})_2$: $\text{pKs} = 24$

Attribuer les domaines A, B, C, D, E, F de prédominance ou d'existence aux diverses espèces envisagées.

Retrouver la pente de la droite frontière notée 2-2 et l'équation complète de la droite frontière notée 3-3.

II.2.2. Application au dosage volumétrique des sels d'uranyle.

Voici le mode opératoire qui est proposé pour ce dosage:

A une solution contenant de 1 à 25 mg de sel d'uranyle dans 20 mL d'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1} , ajouter quelques gouttes d'une solution de phénolsaframine à 0,025 % qui est un indicateur d'oxydoréduction dont la forme réduite est incolore et la forme oxydée rouge ($E^0 = 0,28 \text{ V}$).

Verser alors goutte à goutte une solution de Cr(II) (préparée juste avant l'emploi par réduction d'une solution de chlorure de chrome(III) à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ par de l'amalgame de zinc liquide en présence d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) jusqu'au virage de l'indicateur du rouge à l'incolore, puis ajouter un léger excès.

Faire ensuite barboter quelques instants de l'air jusqu'au nouveau virage au rouge de l'indicateur.

Effectuer alors un dosage par le permanganate de potassium ($\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$: $E^0 = 1,51 \text{ V}$).

II.2.2.1. Expliquer les différentes phases du dosage, en justifiant les conditions opératoires utilisées.

Vous pourrez vous aider de la Figure I et de la Figure I bis où sont superposés le diagramme potentiel-pH du chrome et le domaine de stabilité de l'eau. Le diagramme de la Figure I bis a été tracé à 298K en prenant les concentrations des espèces égales à 1 mol.L^{-1} .

II.2.2.2. Pourquoi n'a-t-on pas réduit directement le sel d'uranyle par l'amalgame de zinc? -

II.2.2.3. Pourquoi opère-t-on avec de l'amalgame de zinc plutôt qu'avec du zinc métallique?

II.2.2.4. Quel est le rôle du milieu très acide utilisé tout au long du dosage ?

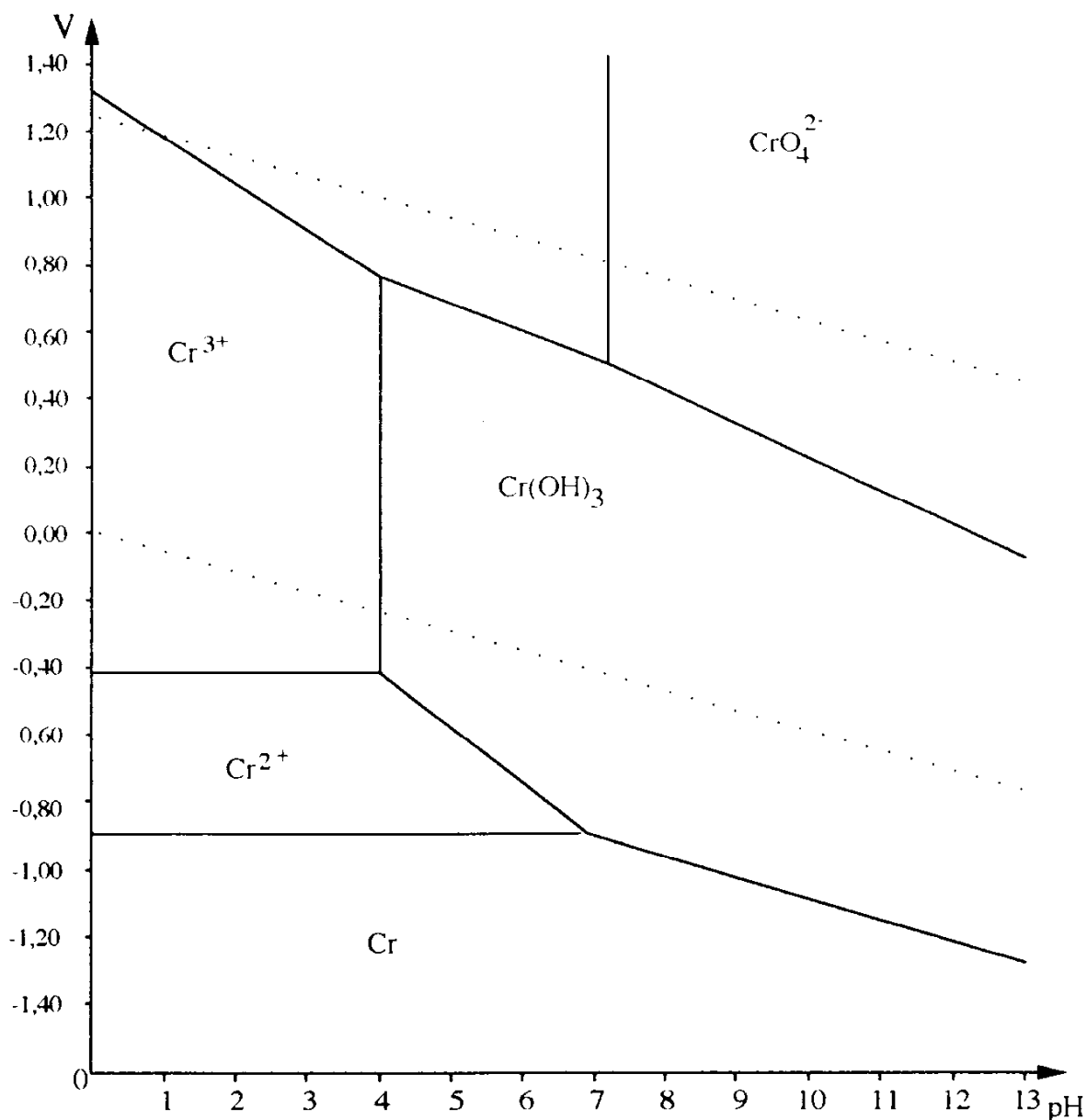


Figure I bis: diagramme potentiel-pH du chrome en traits pleins
domaine de stabilité de l'eau en pointillés

II.3. ETUDE DES ETAPES DE PURIFICATION ET DE CONCENTRATION

Le diuranate de sodium est attaqué par l'acide nitrique concentré; après filtration on obtient une solution de nitrate d'uranyle. Une nouvelle étape de purification est nécessaire, elle consiste à extraire l'uranium de la phase aqueuse par extraction liquide-liquide à l'aide d'un solvant organique.

Le but de cette partie est d'étudier cette extraction liquide-liquide.

II.3.1. Principe de l'extraction liquide-liquide.

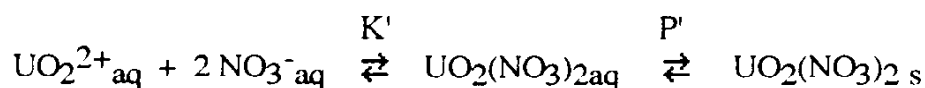
On envisage l'extraction d'un composé C d'une solution aqueuse (où sa concentration sera notée c_{aq}) par un solvant non miscible S (où sa concentration sera notée c_s) pour lequel le coefficient de partage est: $P = c_s / c_{aq}$.

II.3.1.1. On agite un volume V_{aq} d'une solution aqueuse du composé C de concentration c_{aq}^0 avec un volume V_{S} de solvant S et on attend que l'équilibre soit atteint. Comment peut-on définir le rendement de l'extraction? L'exprimer en fonction des paramètres expérimentaux choisis.

II.3.1.2. On opère, en partant du même volume de la solution aqueuse initiale, n extractions successives avec des volumes V_{S} de solvant S (on prendra $V_{\text{S}} = V_{\text{aq}}/n$). Exprimer le rendement global de l'extraction et le comparer au précédent. Quelle est sa limite quand $n \rightarrow \infty$?

II.3.2. Application au nitrate d'uranyle.

Le solvant S choisi est le dodécane. L'extraction d'un cation ne pouvant se faire sans entraîner celles des anions permettant d'assurer la neutralité électrique de la solution, on envisage la formation de complexes:



On définit une nouvelle constante d'équilibre globale: $X' = U_{\text{s}} / U_{\text{aq}}$ où U_i désigne la concentration en uranium sous toutes ses formes dans la phase i .

II.3.2.1. Exprimer X' en fonction de P' , K' et $[\text{NO}_3^{-}]_{\text{aq}}$.

II.3.2.2. Compte tenu de la nature chimique des solvants et des complexes envisagés, les valeurs de K' et de P' sont elles très inférieures, voisines ou très supérieures à 1? La solubilité du nitrate d'uranyle étant voisine de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le dodécane et voisine de 1 mol.L^{-1} dans l'eau, en déduire une expression simplifiée de X' en fonction de $[\text{NO}_3^{-}]_{\text{aq}}$.

II.3.2.3. Que peut-on en conclure quant à l'intérêt des extractions successives envisagées au II.3.1.2. dans le cas du nitrate d'uranyle?

II.3.2.4. A propos des complexes d'uranyle.

La constante de l'équilibre : $\text{UO}_2^{2+} + \text{L}^q \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{L}^{2-q}$ varie selon la nature du ligand L, comme le montre le tableau ci-dessous:

L	CO_3^{2-}	F^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-
K	10^6	4.10^4	0,8	0,5	0,5

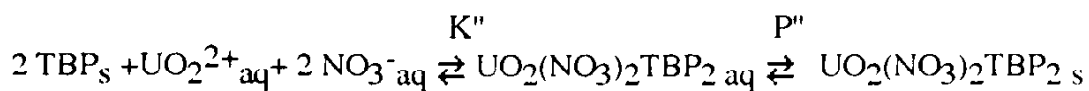
Commenter les évolutions constatées.

II.3.3. Méthode industrielle.

Industriellement, on procède de la façon suivante: la solution de nitrate d'uranyle dans l'acide nitrique est extraite par un mélange de tributylphosphate (40%) (noté TBP dans la suite) et de dodécane (60%).

L'uranium est ensuite réextrait par de l'eau pure. Cela permet d'obtenir une solution à la fois plus pure et concentrée.

Le TBP est soluble dans le dodécane et il forme un complexe avec le nitrate d'uranyle; il faut donc envisager les équilibres suivants:



II.3.3.1. Le TBP a été choisi car le produit K'' . P'' est bien adapté. Pourquoi ce produit ne doit-il pas être trop élevé?

II.3.3.2. Justifier le mode d'extraction et expliquer pourquoi la solution aqueuse finale est plus pure et plus concentrée.

II.3.4. Passage au diuranate d'ammonium, puis au trioxyde d'uranium.

Par ajout de solution aqueuse d'ammoniac à la solution purifiée de nitrate d'uranyle, on observe la précipitation de diuranate d'ammonium (ou yellow-cake). Par calcination, ce dernier fournit le trioxyde d'uranium.

Donner l'équation de décomposition du diuranate en trioxyde.

III: REDUCTION DU TRIOXYDE D'URANIUM EN DIOXYDE D'URANIUM

Les enthalpies libres standard de formation des oxydes d'uranium et de l'eau vapeur sont données ci-dessous en fonction de la température:

composé	$\Delta_f G^\circ$ en kJ mol^{-1} (T en K)
UO_3 (solide)	$-1224 + 0,262 T$
UO_2 (solide)	$-1085 + 0,178 T$
H_2O (gaz)	$-240 + 0,005 T$

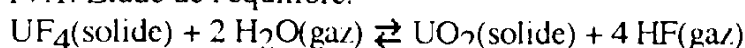
III.1. Etablir la relation donnant l'affinité chimique standard de la réaction de dismutation du dioxyde d'uranium en fonction de la température. Conclusion ?

III.2. Montrer que le dihydrogène convient bien pour réduire le trioxyde en dioxyde d'uranium.

IV : OBTENTION DE L'HEXAFLUORURE D'URANIUM

Le dioxyde d'uranium est d'abord transformé en tétrafluorure d'uranium au cours d'une opération d'hydrofluoration par voie sèche.

IV.1. Etude de l'équilibre:



L'équilibre a été étudié sous une pression de 1 bar en faisant passer de la vapeur d'eau sur du tétrafluorure d'uranium solide. On détermine alors le rapport $x = P_{\text{HF}} / P_{\text{H}_2\text{O}}$ dans le gaz sortant.

IV.1.1. Proposer une méthode expérimentale pour déterminer x .

IV.1.2. A 200°C , on a mesuré $x = 1,42 \cdot 10^{-2}$. En déduire la constante d'équilibre K à cette température.

IV.1.3. A deux autres températures, on a pu déterminer:

T(K)	573	673
K	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$2,30 \cdot 10^{-5}$

En déduire les caractéristiques thermodynamiques de cette réaction.

IV.1.4. Le tétrafluorure d'uranium préparé par cette réaction est ensuite séché en entraînant l'eau par un courant de dihydrogène renfermant une proportion notable de fluorure d'hydrogène gazeux. Justifier cette méthode.

IV.2. Passage à l'hexafluorure d'uranium et enrichissement isotopique.

Le tétrafluorure d'uranium est ensuite traité par un excès de difluor vers 350°C : il y a alors formation d'hexafluorure d'uranium.

Par diffusion de l'hexafluorure gazeux à travers un ensemble de parois poreuses montées en série dans un appareil fonctionnant en continu, on obtient un gaz enrichi en isotope 235.

IV.2.1. Exprimer la loi de Graham qui régit les phénomènes de diffusion à travers une paroi poreuse. Expliquer succinctement quelle en est son origine physique.

IV.2.2. Sachant que l'uranium naturel est composé essentiellement des isotopes 235 et 238 dans la proportion d'un atome ^{235}U pour 139 atomes ^{238}U , et que l'on obtient après diffusion un gaz enrichi en isotope 235 dont la densité par rapport à l'air est 12,04:

IV.2.2.1. déterminer les rapports $r = x(^{235}\text{UF}_6) / x(^{238}\text{UF}_6)$ dans le gaz initial et dans le gaz final ($x(\dots)$ désigne la fraction molaire); en déduire la valeur du facteur de séparation $f = r(\text{gaz final}) / r(\text{gaz initial})$.

IV.2.2.2. quel est le nombre minimal de parois nécessaires pour obtenir une telle séparation?
donnée: masse molaire atomique de F: $19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

IV.3. Après enrichissement de UF_6 , il est nécessaire de repasser à l'état d'oxyde UO_2 ; on utilise pour cela un mélange gazeux d'eau et de dihydrogène.

Ecrire l'équation-bilan correspondante.

SECONDE PARTIE

ETUDE DE LA COMPLEXATION PAR LES PHOSPHINES

Dans toute cette partie, on étudie des complexes formés entre un cation d'un métal de transition et des phosphines que l'on note PXYZ où X,Y,Z sont des groupements organiques pour lesquels on adopte les abréviations suivantes:

Ph : phényl tBu : tertiobutyl Me : méthyl
Et : éthyl Cy : cyclohexyl

oTol , mTol , pTol : ortho , méta ou para tolyl

et plus généralement oPh-X (ou mPh-X ou pPh-X) un noyau phényle substitué en ortho (ou méta ou para) par un groupement X.

Numéros atomiques: Ni:28, Rh:45, Pd:46, Pt:78.

Electronégativités (échelle de Pauling): C: 2,55; H: 2,20; P: 2,19.

I : DEFINITION D'UN PARAMETRE STERIQUE θ

On peut tenter de chiffrer l'encombrement créé par une phosphine liée à un ion central par l'angle de cône θ défini par la figure II.

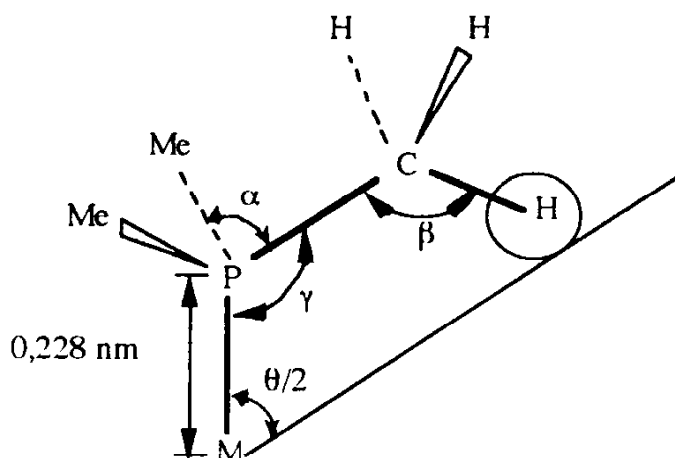


Figure II

L'angle ϕ entre deux orbitales équivalentes de symétrie axiale ayant S% de caractère S et P% de caractère P est donné par la relation :

$$\cos(\phi) = S / (S - 100) = (P - 100) / P$$

I.1. On observe les angles valentiels suivants :

dans NH_3 HNH = $106,5^\circ$

dans PH_3 HPH = $93,5^\circ$

Expliquer l'évolution observée.

I.2. On étudie des phosphines PX_3 dont on donne quelques caractéristiques dans le tableau suivant :

X	PI ₁	angle XPX	δ(ppm)
H	10,58	93,5 ⁰	+ 240
Me	8,65	98,9 ⁰	+ 62
Ph	7,92	103,0 ⁰	+ 6
tBu	7,71	105,7 ⁰	- 63

1.2.1. PI₁ représente l'énergie d'ionisation de ces phosphines (en eV).

Pourquoi l'évolution de ces potentiels d'ionisation permet-elle de prévoir le sens de l'évolution des angles valenciel XPX ?

1.2.2. En RMN du ³¹P, le déplacement chimique δ évolue régulièrement en fonction de l'angle valenciel XPX. δ est mesuré par rapport à un étalon interne qui est généralement de l'acide phosphorique à 85%.

Justifier le choix de cet étalon interne. Expliquer l'évolution observée.

1.2.3. Dans le complexe Rh(CO)Cl(PMe₃)₂, on observe une modification de δ par rapport à PMe₃ libre:

$$\Delta = \delta(\text{complexe}) - \delta(\text{libre}) = - 50 \text{ ppm}$$

Justifier le signe de Δ. En déduire une estimation de l'angle α défini sur la figure II. La connaissance de cet angle α permet alors de déterminer γ.

1.3. Quels arguments permettent de justifier la valeur β = 109⁰?

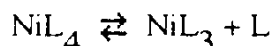
1.4. Compte-tenu des angles ainsi déterminés, des longueurs de liaison accessibles par les rayons covalents des atomes, et du rayon de Van der Waals de l'atome d'hydrogène, le calcul donne θ = 130⁰. Pourtant compte tenu d'un ensemble de corrélations entre θ et diverses grandeurs, il semble que la valeur qu'il convient d'utiliser soit θ = 118⁰.

Comment peut-on interpréter cet écart ?

II : VALEUR DE θ ET STABILITE DE COMPLEXES

Les justifications dans cette question pourront s'appuyer sur la théorie du champ cristallin.

On étudie, à 25⁰C, en solution dans le benzène, les équilibres



de constante d'équilibre K, où L représente une phosphine.

II.1. Quelle est la géométrie attendue pour NiL₄ et NiL₃ ?

II.2. On constate que la constante K est grossièrement corrélée à θ. Dans quel sens cette corrélation est-elle attendue?

II.3. Dans le cas où L = P(O-oTol)₃, θ = 141⁰, K = 4,0.10⁻².

Quel sera le pourcentage de dissociation pour une concentration initiale molaire en NiL₄ ?

II.4. Dans le cas où $L = \text{P(O-pTol)}_3$, $\theta = 128^\circ$, $K = 6,0 \cdot 10^{-10}$
Justifier ce nouveau choix de L pour comparer au cas du II.3..

II.5. Que peut-on attendre, pour l'équilibre initial, quand $L = \text{P(Ph)}_3$ pour lequel $\theta = 145^\circ$?

II.6. Pour attribuer rigoureusement les phénomènes précédents à l'encombrement, on peut étudier les effets électroniques. Pour cela, on donne les caractéristiques infra-rouge (élongation de CO) des complexes $\text{Ni(CO)}_3\text{L}$ (en solution dans CH_2Cl_2):

CO libre	$\sigma_1 = 2143 \text{ cm}^{-1}$		
Ni(CO)_4	$\sigma_2 = 2060 \text{ cm}^{-1}$		
	L =	$\theta =$	$\sigma =$
$\text{Ni(CO)}_3\text{L}$	P(pTol)_3	145°	$\sigma_3 = 2066,6 \text{ cm}^{-1}$
	P(oTol)_3	194°	$\sigma_4 = 2066,6 \text{ cm}^{-1}$
	P(O-Me)_3	107°	$\sigma_5 = 2079,5 \text{ cm}^{-1}$
	P(O-pTol)_3	128°	$\sigma_6 = 2084,1 \text{ cm}^{-1}$
	P(O-oTol)_3	141°	$\sigma_7 = 2084,1 \text{ cm}^{-1}$

II.6.1. Justifier le fait que $\sigma_2 < \sigma_1$.

II.6.2. Quel est l'intérêt de la comparaison de σ_3 avec σ_4 , ou de σ_6 avec σ_7 ?

III : ETUDE DES COMPLEXES DU NICKEL

Les justifications dans cette question pourront s'appuyer sur la théorie du champ cristallin.

III.1. Si NiBr_2 est mis en solution dans le benzène, avec P(Ph)_3 en large excès, il se forme le complexe $\text{NiBr}_2(\text{P(Ph)}_3)_2$.

III.1.1. Peut-on justifier cette stœchiométrie?

III.1.2. Quel est le nombre d'oxydation du nickel dans le complexe?

III.1.3. Quelle est la géométrie attendue du complexe?

III.1.4. Le complexe obtenu à l'état solide est diamagnétique. Cela corrobore-t-il la géométrie envisagée précédemment?

III.2. En solution dans CH_2Cl_2 , à 31°C , les complexes NiBr_2L_2 existent sous deux formes isomères, selon l'équilibre:

isomère diamagnétique \rightleftharpoons isomère paramagnétique

de constante d'équilibre K. La valeur de K dépend de la nature de L. On a pu mesurer:

L	PMe(Ph)_2	PEt(Ph)_2	P(Ph)_3	PCy(Ph)_2	$\text{P(Cy)}_2\text{Ph}$	P(Cy)_3
θ	136°	140°	145°	153°	161°	170°
K	1,78	2,03	très grand	2,45	0,14	0

III.2.1. Expliquer les variations observées.

III.2.2. $\text{NiBr}_2(\text{P}(\text{Et})_3)_2$ est rouge, tandis que $\text{NiBr}_2(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$ est vert. Expliquer pourquoi.

III.2.3. $\text{NiBr}_2(\text{P}(\text{Ph})_3)_2$ est moins polaire ($\mu = 5,9 \text{ D}$) que $\text{NiI}_2(\text{P}(\text{Ph})_3)_2$ ($\mu = 8,5 \text{ D}$). Expliquer pourquoi.

IV : ETUDE DES COMPLEXES DU RHODIUM

IV.1. Quel est l'ion du rhodium isoélectronique de Ni^{2+} ? Dans la suite, on notera Rh' cet ion.

IV.2. En géométrie plan-carré, on observe les rayons ioniques suivants:

$$\text{Ni}^{2+} : 63 \text{ pm} \quad \text{Pd}^{2+} : 78 \text{ pm} \quad \text{Pt}^{2+} : 74 \text{ pm}$$

Expliquer l'évolution observée.

IV.3. L'ion Rh' forme des complexes avec le monoxyde de carbone et les phosphines L.

Cas a: pour $\text{L} = \text{P}(\text{oTol})_3$, il ne se forme que $\text{Rh}'(\text{CO})_2\text{L}_2$.

Cas b: pour $\text{L} = \text{PMe}(\text{Ph})_2$, $\text{P}(\text{pTol})_3$ ou $\text{P}(\text{Ph})_3$, il se forme $\text{Rh}'(\text{CO})_2\text{L}_3$.

IV.3.1. Dans le cas a, quelle sera la géométrie du complexe?

IV.3.2. Dans le cas b:

Quel est le nombre d'électrons externes du métal?

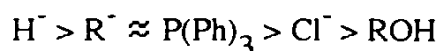
Quelle est la géométrie attendue des complexes?

Parmi les divers isomères possibles, lequel sera le plus stable?

V: HYDROGENATION DES ALCENES PAR CATALYSE HOMOGENE

Les sels de rhodium peuvent être utilisés pour catalyser l'hydrogénation des alcènes. Il a été proposé le cycle catalytique donné Figure III, dans lequel S figure le solvant (éthanol) et $\text{L} = \text{P}(\text{Ph})_3$.

V.1. On donne le classement de divers ligands selon leur aptitude à provoquer un "effet trans" sur l'ion Rh' :



V.1.1. Qu'est-ce que l'effet trans?

V.1.2. Proposer une explication de cet effet et justifier succinctement le classement observé.

V.2. A quel type de réaction appartient l'étape A?

Justifier la stéréochimie du complexe β obtenu.

V.3. Justifier pourquoi c'est le solvant qui se trouve substitué dans l'étape B.

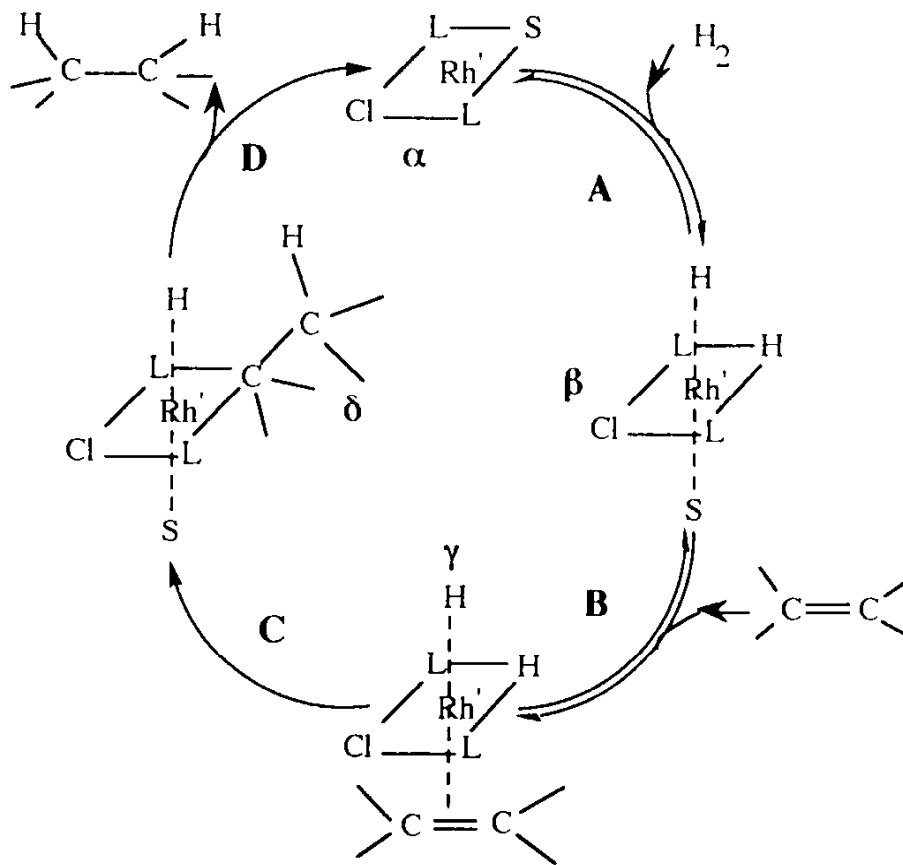


Figure III

V.4. L'étape C n'est pas une étape élémentaire et il a été proposé le schéma réactionnel donné figure IV.

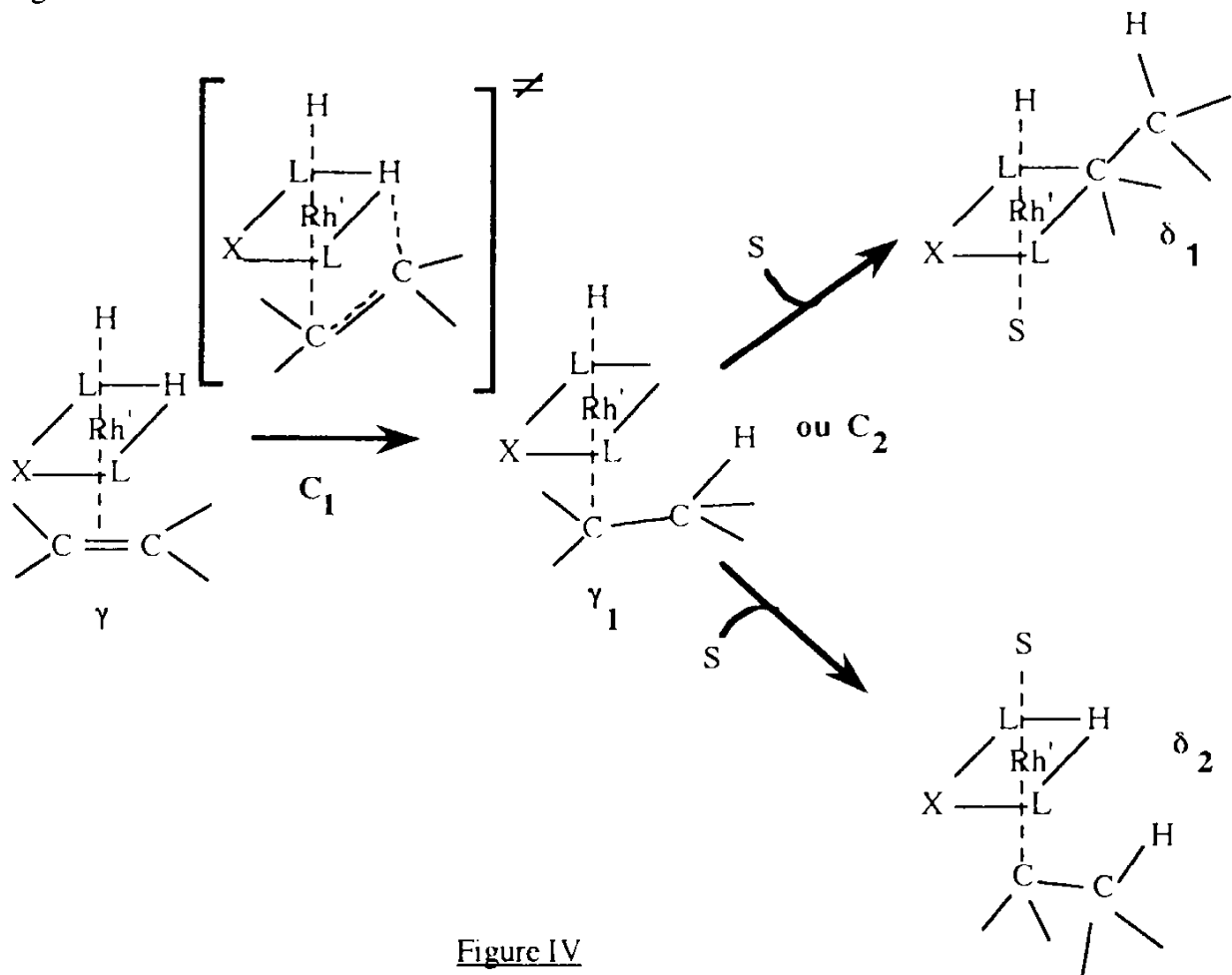


Figure IV

L'étape **C₁** serait alors l'étape lente du mécanisme, alors que **A** et **B** seraient des équilibres rapides.

On donne les vitesses relatives de réaction, suivant la nature de L et X:

X	L	θ	Vitesse
Cl	P(Ph) ₃	145 ⁰	1
Cl	P(pPh-O-Me) ₃	145 ⁰	2
Cl	P(pPh-F) ₃	145 ⁰	0,1
Br	P(Ph) ₃	145 ⁰	2
I	P(Ph) ₃	145 ⁰	3
Cl	P(pTol) ₃	145 ⁰	1,8
Cl	P(oTol) ₃	194 ⁰	2,6.10 ⁻³

Commenter les valeurs mesurées compte tenu du mécanisme proposé.

74.0.1

J. 5329

SESSION DE 1995

**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.

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.

I. MÉCANIQUE

Preliminaires.

- A. 1. A et B étant deux points fixes d'un solide (S) en mouvement par rapport au référentiel (R) supposé galiléen, quelle relation lie les vitesses \vec{v}_A , \vec{v}_B et le vecteur rotation instantanée $\vec{\omega}$ du solide ?
2. On désigne par $\vec{\sigma}_K$ le moment cinétique de (S) en un point K de (R).
- a. Comment se calcule, dans le cas général, $\vec{\sigma}_K$?
- b. Calculer $\left(\frac{d\vec{\sigma}_K}{dt}\right)_R$ si K est fixe dans (R)
 et $\left(\frac{d\vec{\sigma}_{K'}}{dt}\right)_R$ si K' est mobile.
3. Rappeler les énoncés des théorèmes de la Dynamique, dans (R).
- B. On considère un solide homogène cylindrique, de hauteur h , de rayon R , de masse M . On note G son centre de masse, et Gz l'axe de révolution.
 On définit le repère orthonormé $Gxyz$ de vecteurs unitaires $\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$.

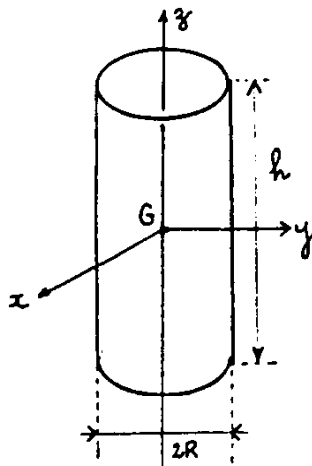


Figure 1

1. Calculer les moments d'inertie J, J_1, J_2 du cylindre par rapport aux axes Gz, Gx et Gy .
2. Calculer le moment d'inertie J_Δ par rapport à l'axe Δ parallèle à Gx , tel que $\vec{GH} = a \cdot \vec{u}_z$, le point H étant l'intersection de (Δ) et de Gz .
3. Comment se transforment les résultats précédents si $R \ll h$?

C. Étude statique.

On envisage le solide ABC, formé de deux tiges identiques (AB) et (BC) de masses M , de hauteurs h , de rayons $R \ll h$. On note G et G' les centres de masse de (AB) et (BC).

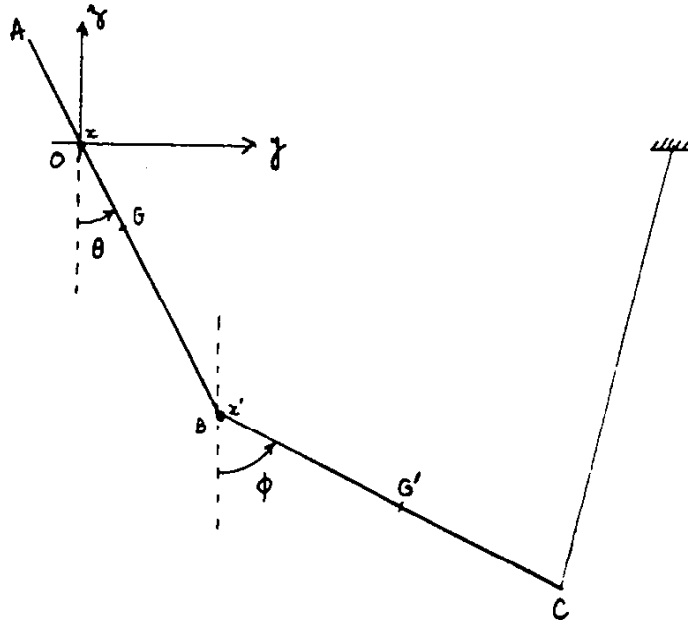


Figure 2

- (AB) est mobile autour de l'axe horizontal Ox , sans frottement, tel que $GO = a = \frac{h}{3}$. Sa position est repérée par l'angle orienté $\theta = (\vec{u}_z, \overline{BA})$.
- (BC) est mobile sans frottement autour de l'axe Bx' parallèle à Ox . Sa position est repérée par l'angle orienté $\phi = (\vec{u}_{z'}, \overline{CB})$.
- Un fil de masse négligeable lié au point C maintient (BC) en position d'équilibre horizontal. Dans cette position : $\theta = 70^\circ$.
Calculer la tension \vec{T} que crée le fil sur le point C, ainsi que les réactions \vec{R}_O et \vec{R}_B des liaisons en O sur (AB), et en B sur (BC).
On notera respectivement α , γ , β les inclinaisons de ces différentes forces avec la verticale ascendante Oz .
On donne $Mg = 50 \text{ N}$.

D. Étude dynamique.

L'équilibre étant ainsi réalisé, on brûle le fil retenant C, à l'instant $t = 0$.

1. On note toujours \vec{R}_O et \vec{R}_B les différentes forces de liaison précédemment définies, ainsi que γ et β leurs inclinaisons avec la verticale Oz .
Écrire le théorème du centre d'inertie, dans le référentiel (R) , concernant (AB), puis (BC). En déduire quatre équations algébriques.
2. En se plaçant dans les référentiels du centre de masse de (AB) et (BC), notés respectivement R_{AB}^* et R_{BC}^* , écrire les théorèmes du moment cinétique au point G, puis au point G' . En déduire deux nouvelles équations algébriques. Quel est l'intérêt d'utiliser les points G et G' pour exprimer le théorème du moment cinétique ?
3. Simplifier le système des six équations obtenues précédemment, en se plaçant au début du mouvement, à l'instant $t = 0^+$.
4. *Application numérique* : $h = 1 \text{ m}$; $g = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.
Calculer $\dot{\theta}$, $\ddot{\theta}$, $\dot{\phi}$, $\ddot{\phi}$, β , $R_B = \|\vec{R}_B\|$, γ , $R_O = \|\vec{R}_O\|$ à l'instant $t = 0^+$.

E. Étude des petites oscillations.

On immobilise le système $(S) = [(AB) + (BC)]$ dans sa position d'équilibre stable (A, B, C sont sur Oz , $z_A > z_B > z_C$). On écarte (S) de cette position, et on l'abandonne; $\theta(t)$ et $\phi(t)$ désignent les écarts angulaires de (AB) et (BC) par rapport à Oz (cf. question C).

1. Exprimer les énergies potentielle E_P et cinétique E_C du système (S) dans (R) , en fonction de $\theta, \phi, \dot{\theta}, \dot{\phi}$, et des caractéristiques de (AB) et (BC) .
2. Écrire le Lagrangien $L(\theta, \phi, \dot{\theta}, \dot{\phi}) = E_C - E_P$.
Déduire des équations de Lagrange⁽¹⁾ deux équations différentielles vérifiées par $\theta(t)$ et $\phi(t)$.
3. Simplifier ce système dans l'hypothèse de petits mouvements, pour lesquels on admettra que $\theta, \phi, \dot{\theta}, \dot{\phi}$, sont des infiniment petits du 1^{er} ordre.
4. *Application numérique* : $h = 1\text{m}$; $g = 10\text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.
Résoudre le système différentiel, et donner les expressions générales de $\theta(t)$ et $\phi(t)$.

F. Équilibre relatif.

On suppose dans cette partie que l'axe horizontal Ox autour duquel peut osciller (AB) est en rotation uniforme autour de $OZ = Oz$, par rapport à un référentiel terrestre $OXYZ$ fixe, supposé galiléen.

On étudie l'équilibre relatif du système $(S) = [(AB) + (BC)]$, défini par les angles $\theta = (\vec{u}_z, \overline{BA})$ et $\phi = (\vec{u}_z, \overline{CB})$.

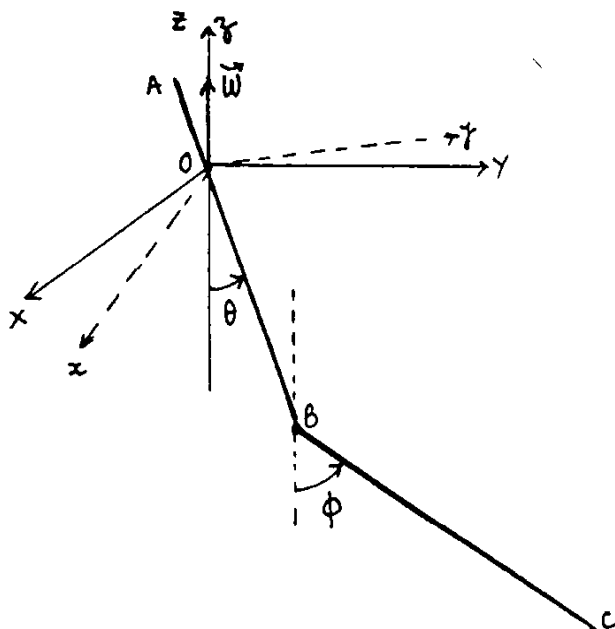


Figure 3

1. Quelles sont les forces à envisager pour étudier l'équilibre relatif de (S) ? Quelles sont celles qui dérivent d'une énergie potentielle?
2. Exprimer cette énergie potentielle sous la forme $E_P = E_{P1} + E_{P2}$, (E_{P1} ayant été déterminé à la question E 1.) en fonction de θ, ϕ, ω et des caractéristiques de (AB) et (BC) .
3. Écrire les conditions d'équilibre du système, ainsi que les conditions de stabilité.

⁽¹⁾ On rappelle que, q_i désignant une coordonnée généralisée, et \dot{q}_i sa dérivée par rapport à t , les équations de Lagrange s'obtiennent à partir de la relation :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_i}; \quad \text{avec, ici : } q_i = \theta, \phi.$$

– 5 –

4. *Application numérique* : on note $\frac{\omega^2 h}{3g} = a$; on suppose θ et ϕ suffisamment petits pour approximer les fonctions trigonométriques sinus et cosinus aux premiers ordres de leurs développements limités. Écrire un système de deux équations du premier degré en θ, ϕ , traduisant l'équilibre relatif. Déterminer les valeurs de a qui permettent d'obtenir des solutions ; si $\theta = 0,05$ radian, quelles sont les valeurs correspondantes de ϕ ? Quel est le couple θ, ϕ qui correspond à l'équilibre stable ?

II. ÉLECTROMAGNÉTISME

A. Dipôle électrostatique.

On considère deux charges ponctuelles $-q$ et $+q$, disposées en N et P.

On note $\vec{p} = q \overline{NP}$ le moment dipolaire du dipôle; on donne $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$.

On introduit le repère orthonormé direct $Oxyz$, de vecteurs unitaires $\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$, tel que $\overline{NP} = a \vec{u}_z$, et \overline{NP} est centré sur O.

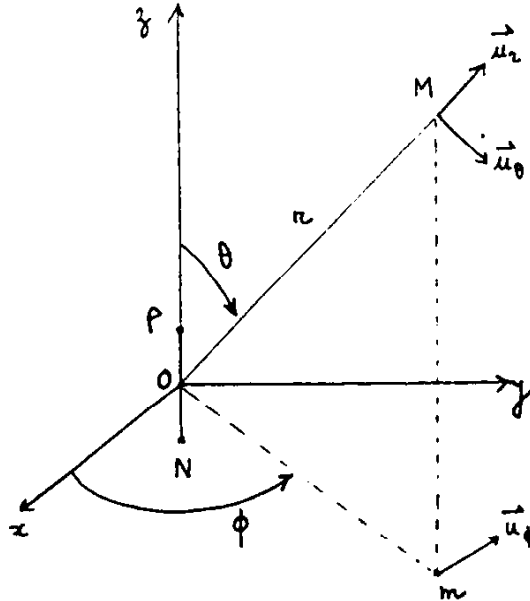


Figure 4

- En un point M repéré par ses coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) , situé à grande distance de O ($OM = r \gg a$), déterminer, en fonction de p, r, θ :
 - le potentiel électrostatique $V(r, \theta)$;
 - le champ électrostatique $\vec{E}(r, \theta)$.
- Dessiner les lignes de champ et équipotentielles de cette distribution, dans le plan yOz , dans le cas de l'approximation indiquée à la question II.A.1., en faisant apparaître clairement sur le schéma leurs propriétés remarquables.

B. Dipôle oscillant.

La charge q est maintenant fonction du temps t , selon la loi sinusoïdale $q = q_0 \cos \omega t$. On pourra utiliser avec profit la notation complexe : $q = \text{Re}_c(\underline{q})$, avec $\underline{q} = q_0 e^{i\omega t}$. Les charges $-q$ et $+q$ sont réunies par un fil conducteur NP, parcouru par un courant d'intensité $i = \frac{dq}{dt}$; en notation complexe : $\underline{i} = j\omega \underline{q}$; $j^2 = -1$.

On donne $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$; on désigne par c la célérité de la lumière dans le vide.

- En supposant que les propriétés magnétiques et électriques du milieu de propagation sont identiques à celles du vide, exprimer la longueur λ de l'onde associée à ce courant.

À quelle condition sur la fréquence $f = \frac{\omega}{2\pi}$ peut-on supposer que l'intensité i est uniforme entre N et P?

- 7 -

2. Calculer le potentiel vecteur \vec{A} créé par ce courant en M, situé à grande distance de O; on exprimera \vec{A} en fonction de $\dot{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)$, où $\dot{p} = \frac{dp}{dt}$.
3. Rappeler la condition de jauge de Lorentz, en régime variable.
En déduire l'expression du potentiel scalaire V en M. On fera intervenir dans l'expression de V les grandeurs p et \dot{p} , exprimées en fonction de $\left(t - \frac{r}{c}\right)$.
4. Calculer le produit vectoriel $(\vec{u}_z \wedge \vec{u}_r)$, en fonction des coordonnées cartésiennes x, y, z de M et de r ($r = OM$). Calculer le champ magnétique \vec{B} , puis le champ électrique \vec{E} en M.
Donner les expressions des grandeurs complexes associées.
5. Simplifier ces relations, en supposant $r \gg \lambda$.
Calculer dans ces conditions le vecteur de Poynting $\vec{\pi}$, sa valeur moyenne dans le temps, ainsi que la puissance moyenne rayonnée par le dipôle.
6. Comment interpréter, à partir du résultat précédent, la couleur bleue du ciel?

C. Champ rayonné par une particule accélérée.

Une charge ponctuelle q possède une vitesse $\vec{v}(t)$, lorsqu'elle passe au point Q, situé au voisinage de O.
On suppose $\|\vec{v}\| \ll c$.

1. Donner l'expression du potentiel vecteur \vec{A} en M, en supposant $r = OM \gg OQ$; on se limitera dans les calculs au premier ordre en $1/r$.
2. En utilisant les coordonnées cartésiennes, établir la relation :

$$c \cdot \overline{\text{rot}} \left[\vec{v} \left(t - \frac{r}{c} \right) \right] = - \frac{\vec{r}}{r} \wedge \vec{a} \left(t - \frac{r}{c} \right) \text{ où } \vec{a} \text{ désigne l'accélération de la particule en Q à l'instant } \left(t - \frac{r}{c} \right).$$

En déduire l'expression du champ magnétique $\vec{B}(M, t)$ au premier ordre en $1/r$, en fonction de $\vec{a} \left(t - \frac{r}{c} \right)$.

$$\text{On rappelle : } \overline{\text{rot}}(f \vec{V}) = f \overline{\text{rot}} \vec{V} + (\overline{\text{grad}} f) \wedge \vec{V}.$$

3. Calculer le champ électrique $\vec{E}(M, t)$; on pourra éventuellement utiliser la relation établie au paragraphe précédent.

Conclure quant à la nature de cette onde.

III. ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES

A. Conducteur parfait.

Un conducteur parfait occupe toute la partie de l'espace correspondant à $z > 0$; sa surface libre avec l'air, dont les propriétés électromagnétiques sont assimilées à celles du vide, est représentée par le plan xOy .

Les vecteurs unitaires sur Ox , Oy , Oz sont notés \vec{u}_x , \vec{u}_y , \vec{u}_z .

Une onde électromagnétique incidente plane, monochromatique, progressive, de pulsation ω et de vecteur d'onde $\vec{k}_i = k \vec{u}_z$ ($k > 0$) est définie par son champ électrique \vec{E}_i , polarisé rectilignement selon Ox .

En notation complexe : $\vec{E}_i = E_0 e^{i(\omega t - kz)} \vec{u}_x$.

1. L'onde électromagnétique.

- Justifier (brièvement) les valeurs des champs \vec{E} et \vec{B} à l'intérieur du conducteur parfait.
- Établir l'expression du champ électrique réfléchi \vec{E}_r , des champs magnétiques incident \vec{B}_i et réfléchi \vec{B}_r .
- Exprimer, en notation réelle, les champs électriques $\vec{E}(z, t)$ et $\vec{B}(z, t)$ résultants.
Quelles sont les propriétés de cette onde résultante ?
- Quelles sont, sur le conducteur, les densités surfaciques de charge $\underline{\sigma}$, et de courant \vec{j}_s .
- Calculer la densité volumique d'énergie électromagnétique, notée w , puis sa valeur moyenne dans le temps $\langle w \rangle$.
Commentaire ?
- Calculer le vecteur de Poynting $\vec{\pi}$, puis sa moyenne temporelle $\langle \vec{\pi} \rangle$. Commentaire ?

2. Pression de radiation.

- Montrer qu'un élément de surface dS parcouru par \vec{j} est soumis à une force électromagnétique $d\vec{f}$.
- Calculer la pression moyenne $\langle P \rangle$ à laquelle est soumise la surface métallique.
- Retrouver l'expression précédente en étudiant le flux de photons associé à l'onde électromagnétique :
 - rappeler d'abord l'expression de la quantité de mouvement \vec{p} d'un photon de fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, de célérité $\vec{c} = c \cdot \vec{u}_z$;
 - calculer l'énergie dW des photons heurtant un élément de surface dS de la paroi (xOy), pendant dt , en fonction de la densité volumique d'énergie w du champ électromagnétique;
 - calculer la force $d\vec{F}$ que subit (dS) pendant dt ;
 - en déduire la pression P de radiation, ainsi que sa valeur moyenne $\langle P \rangle$.
- d. Application* : quelle est la surface minimum S_m d'une voile solaire permettant à un vaisseau spatial de masse $M = 1$ tonne d'échapper à l'attraction solaire ?
On donne : distance Vaisseau-Soleil : $r = 1,5 \cdot 10^8$ km
puissance solaire : $P_s = 3,82 \cdot 10^{26}$ W
masse du Soleil : $2 \cdot 10^{30}$ kg
Constante de gravitation : $6,67 \cdot 10^{-11}$ uSI
 $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F · m⁻¹
 $c = 3 \cdot 10^8$ m · s⁻¹

B. Conducteur non parfait.

Dans un tel métal, les électrons de conduction, libres au sein du métal, de densité volumique N , subissent des chocs sur les ions positifs, supposés fixes. En l'absence de champ électrique extérieur, la trajectoire des électrons est rectiligne entre deux chocs; on note \vec{v}_0 la vitesse de l'électron.

1. *a.* Quelle est la valeur moyenne $\langle \vec{v}_0 \rangle$ de \vec{v}_0 ?
 - b.* On crée un champ électrique \vec{E} uniforme et constant à partir de l'instant $t = 0$.
Soit τ la durée moyenne entre deux collisions. Exprimer la vitesse \vec{v} d'un électron.
Quelle est la valeur moyenne $\langle \vec{v} \rangle$?
 - c.* En déduire la conductibilité γ du métal, en supposant qu'il obéisse à la loi d'Ohm.
Montrer qu'en régime permanent, les collisions sont équivalentes à une force de frottement \vec{f} dont la valeur moyenne est proportionnelle à la vitesse.
 - d.* Écrire l'équation différentielle que vérifie la densité de courant \vec{j} .
Résoudre cette équation.
Au bout de combien de temps le régime permanent est-il atteint ?
Application numérique : $\tau = 5 \cdot 10^{-14}$ s pour le cuivre; commentaire ?
2. On envisage un métal linéaire, homogène, isotrope, conducteur, neutre, de constantes électriques ϵ_0 et μ_0 . Une onde électromagnétique de pulsation ω se propage dans le métal selon l'axe Oz.
 - a.* Montrer que cette onde est transversale.
 - b.* En négligeant la composante magnétique de la force de Lorentz, écrire l'équation différentielle régissant le mouvement des électrons de conduction.
En régime forcé, on admet que le vecteur position d'un électron est $\vec{r} = R_e(\underline{r})$, avec $\vec{r} = \vec{r}_0 \cdot e^{i\omega t}$.
On définira une conductivité complexe $\underline{\gamma}$; quelle est son expression ?
Montrer que la permittivité relative peut s'écrire sous la forme :

$$\underline{\epsilon}_r = 1 - \underline{f}(\omega, \omega_p) \quad \text{avec} \quad \omega_p^2 = \frac{N e^2}{m \epsilon_0} .$$
 - c.* Écrire l'équation de dispersion, liant k et ω ; on constatera que la solution $k = f(\omega)$ conduit à une grandeur complexe. En déduire l'indice complexe du milieu.
 - d.* *Application numérique :* dans un métal, la densité électronique est $N = 10^{23} \text{ cm}^{-3}$.
Montrer qu'un tel métal est opaque dans le visible, mais transparent aux ultraviolets.

SESSION DE 1995**concours externe
de recrutement de professeurs agrégés****section : sciences physiques**

option : physique appliquée

épreuve B :composition d'électricité, d'électronique,
d'électrotechnique et d'automatique**Durée : 4 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 six documents-réponse (R1, R2, R3, R4, R5, R6) sont à rendre avec la copie.

Il sera tenu compte de la qualité de présentation et de la rigueur des raisonnements.

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.

Les trois parties peuvent être traitées indépendamment.

MOTEUR ASYNCHRONE MONOPHASÉ

Introduction.

Le moteur asynchrone monophasé, objet de la présente étude, comporte au stator deux phases :
 une phase principale (indice sd);
 une phase auxiliaire (indice sq).

Dans l'espace électrique (angle électrique égal à l'angle réel multiplié par le nombre p de paires de pôles), les axes respectifs des phases statoriques, notés \vec{O}_{sd} et \vec{O}_{sq} , sont en quadrature (voir fig. 1).

La cage du rotor de la machine est assimilée à deux enroulements identiques de phases repérés par les indices r1 et r2; leurs axes respectifs \vec{O}_{r1} et \vec{O}_{r2} sont en quadrature et les tensions à leurs bornes v_{r1} et v_{r2} sont nulles (court-circuit).

Remarque. — Le marquage des enroulements de phase par un point signifie qu'un courant positif entrant par le point crée un flux positif calculé selon l'orientation définie par l'axe dudit enroulement.

Caractéristiques fournies par le constructeur :

puissance utile : 0,55 kW,
 tension nominale : 220 V,
 fréquence nominale : 50 Hz;
 quatre pôles ($p = 2$); 1 500 tr/min;

phase principale

16 encoches,
 nombre de conducteurs par encoche : $n_{sd} = 57$,
 diamètre des fils : $D_{sd} = 0,75$ mm,
 résistance à 25 °C : $R_{sd} = 5,7 \Omega$;

phase auxiliaire

8 encoches,
 nombre de conducteurs par encoche : $n_{sq} = 114$,
 diamètre des fils : $D_{sq} = 0,53$ mm,
 résistance à 25 °C : $R_{sq} = 11,5 \Omega$;

épaisseur d'entrefer constante : $e = 0,3$ mm.

Hypothèses simplificatrices :

- effet d'encoche négligé;
- matériau magnétique non saturé, perméabilité constante;
- distribution spatiale sinusoidale des forces magnétomotrices d'entrefer (à partir de la question I.2.3.);
- ne sont pas prises en considération les pertes ferromagnétiques, l'influence de l'effet de peau et de l'échauffement.

Notations et définitions :

L_{sd} : inductance propre de la phase principale statorique.

L_{sq} : inductance propre de la phase auxiliaire statorique.

R_{sd} : résistance de la phase principale statorique.

R_{sq} : résistance de la phase auxiliaire statorique.

L_r : inductance propre d'une phase rotorique.

R_r : résistance d'une phase rotorique.

M_D : maximum du coefficient de mutuelle inductance entre la phase principale statorique et une phase rotorique.

M_Q : maximum du coefficient de mutuelle inductance entre la phase auxiliaire statorique et une phase rotorique.

$v_{sd}, i_{sd}, v_{sq}, i_{sq}$: tensions et courants des phases statoriques.

$v_{r1}, i_{r1}, v_{r2}, i_{r2}$: tensions et courants des phases rotoriques.

$v_{rd}, i_{rd}, v_{rq}, i_{rq}$: tensions et courants des phases rotoriques après application de la transformation [T].

$\varphi_{sd}, \varphi_{sq}$: flux d'induction totalisés dans les phases statoriques.

$\varphi_{r1}, \varphi_{r2}$: flux d'induction totalisés dans les phases rotoriques.

$\varphi_{rd}, \varphi_{rq}$: flux totalisés dans les phases rotoriques après application de la transformation [T].

α : angle électrique ($\bar{O}_{sd}, \bar{O}_{r1}$).

p : nombre de paires de pôles, opérateur de la transformation de Laplace.

ω : $\frac{d\alpha}{dt}$, vitesse angulaire électrique du rotor.

Ω : vitesse angulaire du rotor.

e : épaisseur de l'entrefer, constante.

λ : longueur moyenne des spires statoriques.

S_e : aire de la surface utile au calcul du flux d'induction entre deux encoches statoriques.

σ_D : coefficient de dispersion d'axe d , $\sigma_D = 1 - \frac{M_D^2}{L_{sd} L_r}$.

σ_Q : coefficient de dispersion d'axe q , $\sigma_Q = 1 - \frac{M_Q^2}{L_{sq} L_r}$.

g : glissement.

T_r : constante de temps rotorique, $T_r = \frac{L_r}{R_r}$.

PREMIÈRE PARTIE

PARAMÈTRES DE LA MACHINE ASYNCHRONE

I.1. Force magnétomotrice d'entrefer (fmm).

On considère d'abord un circuit magnétique constitué d'un rotor et d'un stator cylindriques et coaxiaux, l'épaisseur d'entrefer e est constante.

Deux encoches du stator, diamétralement opposées, servent au logement d'une bobine formée de n spires identiques, conductrices et parcourues par le courant continu I .

Dans un plan (P) de coupe transversale, on définit l'axe \vec{ON} de la bobine orienté dans le sens de son pôle nord et dont l'origine O est sur l'axe de la machine; un point M de l'entrefer est repéré par l'angle $\theta = (\vec{ON}, \vec{OM})$.

La force magnétomotrice d'entrefer au point M , notée $\epsilon(\theta)$, est définie comme l'intégrale de circulation dans l'entrefer, du rotor au stator, du champ magnétique \vec{H} le long d'une ligne de champ passant par M ; on la calcule dans l'hypothèse simplificatrice d'une perméabilité infinie dans les matériaux ferromagnétiques.

I.1.1. Tracer quelques lignes du champ magnétique dans (P), sur le document-réponse R1; quelles symétries les caractérisent ?

I.1.2.

I.1.2.1. Relier la force magnétomotrice $\epsilon(\theta)$ à I , en déduire l'expression du champ H au point M , puis tracer le graphe $\epsilon(\theta)$ pour θ compris entre 0 et 2π sur le document-réponse R2.

I.1.2.2. Quelles conclusions peut-on tirer du résultat précédent quant au graphe $\epsilon(\theta)$, lorsque le stator comporte plusieurs encoches parcourues par des courants ?

I.1.2.3. Établir la décomposition en série de Fourier de $\epsilon(\theta)$ et calculer son taux de distorsion harmonique défini par le rapport de la valeur efficace de l'ensemble des harmoniques, le premier d'entre eux étant exclu, à la valeur efficace du premier harmonique de $\epsilon(\theta)$.

I.2. Forces magnétomotrices statoriques.

Les enroulements des deux phases statoriques A_1, A_2 pour la phase auxiliaire et P_1, P_2 pour la phase principale sont décrits à la figure 2. L'axe de la phase principale $\vec{O}_{s,d}$ sert de référence angulaire pour le repérage d'un point M de l'entrefer dans l'espace électrique où les angles réels sont multipliés par p :

$$(\vec{O}_{s,d}, \vec{OM}) = p\theta$$

de sorte que : $(\vec{O}_{s,d}, \vec{O}_{s,q}) = \frac{\pi}{2}$.

I.2.1. Tracer, sur le document-réponse R3, les graphes $\epsilon_{s,d}(p\theta)$ et $\epsilon_{s,q}(p\theta)$ des fmm d'entrefer engendrées par un courant continu I alimentant respectivement les phases principale et auxiliaire du stator.

I.2.2.

I.2.2.1. Du calcul des flux propres créés séparément dans chaque phase statorique, établir les expressions des inductances propres $L_{s,d}$ et $L_{s,q}$ en fonction de $n_{s,d}$ ou $n_{s,q}$, μ_0 , e et S_c .

I.2.2.2. Quelle est la valeur numérique du rapport $\frac{L_{s,d}}{L_{s,q}}$? Comparer ces inductances théoriques aux inductances réelles.

I.2.3. Dans la suite, on admet une répartition spatiale sinusoïdale des fmm d'entrefer. $\epsilon_{s,d}(p\theta)$ et $\epsilon_{s,q}(p\theta)$ sont approchées par leur premier harmonique (ou composante fondamentale).

On écrit alors :

$$\epsilon_{s,d}(p\theta) = \hat{\epsilon}_{s,d} \cos(p\theta); \quad \epsilon_{s,q}(p\theta) = \hat{\epsilon}_{s,q} \sin(p\theta).$$

I.2.3.1. Établir en fonction de I les expressions numériques de $\hat{\epsilon}_{s,d}$ et $\hat{\epsilon}_{s,q}$.

I.2.3.2. Calculer le rapport $\frac{\hat{\epsilon}_{s,d}}{\hat{\epsilon}_{s,q}}$; il sera noté a , c'est une constante caractéristique de la machine.

I.2.3.3. Comparer le rapport des coefficients de mutuelle inductance $\frac{M_D}{M_O}$ à a .

I.3. On peut constater, d'après les « données constructeur », que le rapport des résistances $\frac{R_{s,q}}{R_{s,d}}$ est sensiblement égal à 2; justifier ce résultat.

I.4. Le mesurage des paramètres magnétiques de la machine : $L_{s,d}$, $L_{s,q}$, M_D , M_Q , L_r est rendu délicat par l'inaccessibilité de la cage rotorique à une expérimentation directe; il est toutefois possible de déterminer la valeur numérique des constantes de temps $T_{s,d} = \frac{L_{s,d}}{R_{s,d}}$, $T_{s,q} = \frac{L_{s,q}}{R_{s,q}}$, $T_r = \frac{L_r}{R_r}$ et des coefficients de couplage $k_D = \frac{M_D}{\sqrt{L_{s,d}L_r}}$ et $k_Q = \frac{M_Q}{\sqrt{L_{s,q}L_r}}$ par la méthode statique de K. UYEDA, utilisée dans la caractérisation des amortisseurs des machines synchrones.

Un échelon de tension d'amplitude E est appliqué à l'un des enroulements statoriques; le rotor étant à l'arrêt, on admet que l'axe de la phase statorique considérée \vec{O}_s , est colinéaire à l'axe \vec{O}_r d'une phase rotorique (voir fig. 3).

Du chronogramme enregistré de l'établissement du courant statorique i_s , on tire les renseignements nécessaires au calcul des grandeurs définies précédemment.

I.4.1.

I.4.1.1. Écrire les équations de maille des phases statorique et rotorique couplées.

I.4.1.2. Appliquer à ces équations la transformation de Laplace, sachant que les variables d'état sont initialement nulles.

En déduire l'expression de $I_s(p) = L[i_s(t)]$; $L[]$ signifie **Transformée de Laplace de**, p est l'opérateur de Laplace.

I.4.2.

On pose d'une part :

$$T_s = \frac{L_s}{R_s}, T_r = \frac{L_r}{R_r}, k = \frac{M}{\sqrt{L_s L_r}}$$

et d'autre part :

$$A = T_r, B + C = T_s + T_r, BC = T_s T_r (1 - k^2).$$

Remarque. — B et C sont permutable, on choisira $B > C$.

I.4.2.1. Écrire $I_s(p)$ en fonction de E , R_s , A , B , C et p .

I.4.2.2. Montrer que : $i_s(t) = Y_0 - Y_1 e^{-\frac{t}{B}} - Y_2 e^{-\frac{t}{C}}$

et exprimer Y_0 , Y_1 , Y_2 en fonction de E , R_s , A , B , C .

I.4.2.3. Des expressions de Y_1 et de Y_2 , établir qu'ils sont tous deux positifs.

I.4.3. **Identification expérimentale des paramètres électriques.**

I.4.3.1. Donner l'allure du chronogramme de i_s .

I.4.3.2. On considère la fonction $y_a(t) = Y_0 - i_s(t)$, et son graphe tracé dans un système semi-logarithmique de coordonnées :

— échelle linéaire pour l'axe des abscisses (t);

— échelle logarithmique népérienne pour l'axe des ordonnées y_a .

Faire apparaître dans l'expression de $\text{Ln}(y_a)$ l'équation d'une asymptote.

Montrer comment exploiter le graphe dans le but d'obtenir les valeurs numériques de B et de Y_1 .

I.4.3.3. Y_1 et B étant supposés connus, on définit une nouvelle fonction $y_b(t)$:

$$y_b(t) = Y_0 - i_s(t) - Y_1 e^{-\frac{t}{B}}.$$

Montrer que le graphe de $y_b(t)$ tracé dans un système semi-logarithmique de coordonnées permet de trouver les valeurs de Y_2 et de C.

I.4.3.4. De l'enregistrement de $i_{s,d}(t)$, lorsqu'on applique un échelon de tension d'amplitude $E = 17,1 \text{ V}$ à la phase principale statorique, on tire les triplets de valeurs $(t, i_{s,d}, \text{Ln}(y_d))$ suivants :

$t(\text{ms})$	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15	17,5
$i_s(\text{A})$	0	0,62	1,00	1,24	1,40	1,50	1,57	1,63
$\text{Ln}(y_d)$	1,10	0,87	0,69	0,57	0,47	0,41	0,36	0,32

$t(\text{ms})$	20	22,5	25	50	100	150	200	∞
$i_s(\text{A})$	1,67	1,71	1,75	2,03	2,41	2,64	2,78	3
$\text{Ln}(y_d)$	0,29	0,26	0,22	-0,03	-0,53	-1,02	-1,52	$-\infty$

Appliquer les méthodes établies aux questions I.4.3.2. et I.4.3.3. pour calculer les valeurs numériques de Y_1, B, Y_2, C . Les constructions graphiques de $\text{Ln}(y_a(t))$ et de $\text{Ln}(y_b(t))$ seront exécutées respectivement sur les documents-réponse R4 et R5.

I.4.3.5. Exprimer A en fonction de Y_1, B, Y_2, C ; en déduire les valeurs numériques de $A (= T_r)$, puis $T_{s,d}, k_D$ et $L_{s,d}$.

I.4.3.6. Une fois établi le courant continu Y_0 dans l'enroulement statorique soumis à expérimentation, on ouvre l'interrupteur K à un instant $t = 0$ pris comme origine ; en un temps très court T_c , que l'on fera tendre vers 0, ($T_c = 0+$), le courant i_s s'annule et i_r s'établit à $i_r(0+)$.

I.4.3.6.1. Par intégration de l'équation rotorique sur l'intervalle de temps T_c , établir

$$\text{l'expression du rapport } \frac{R_s i_r(0+)}{E}.$$

I.4.3.6.2. Déterminer les expressions instantanées de $i_r(t)$ et de $v_s(t)$ à partir de $t = 0+$.

I.4.3.6.3. Construire le chronogramme de $v_s(t)$. Quel paramètre électrique de la machine peut être calculé par exploitation du graphe ?

I.5. Évaluation des paramètres mécaniques.

Le modèle mécanique de référence pour le banc d'essai, constitué de la machine asynchrone accouplée à un moteur à courant continu et à aimants permanents, est caractérisé par trois coefficients constants :

J : moment d'inertie des parties tournantes ;

f : coefficient de frottement visqueux angulaire ;

$C_s \cdot \text{Sgn}(\Omega)$: moment du couple de frottement sec.

La constante de couple K_c du moteur à courant continu est égale à $0,86 \text{ Nm/A}$.

La machine asynchrone n'étant pas alimentée, deux expériences sont réalisées :

a. L'induit du moteur à courant continu est raccordé à une source de tension continue réglable et on relève le graphe (régime permanent) du courant continu d'induit I_c en fonction de la vitesse de rotation Ω .

Le graphe obtenu est linéarisé par parties et on indique les couples de valeurs suivants :

$$\begin{aligned} I_{c1} &= 0,31 \text{ A}, & \Omega_1 &= 81 \text{ rad/s}; \\ I_{c2} &= 0,38 \text{ A}, & \Omega_2 &= 203 \text{ rad/s}. \end{aligned}$$

b. Après avoir réglé la vitesse du moteur à courant continu, son alimentation est coupée et on enregistre le chronogramme du ralentissement, duquel trois points sont extraits :

$$\begin{aligned} t &= 0, & \Omega &= \Omega_0 \\ t &= t_1, & \Omega &= \Omega_1 \\ t &= t_2 = 2 t_1, & \Omega &= \Omega_2 \end{aligned}$$

Pour $t_1 = 1 \text{ s}$, on trouve :

$$\begin{aligned} y_1 &= \Omega_0 - \Omega_1 = 50,4 \text{ rad/s} \\ y_2 &= \Omega_0 - \Omega_2 = 96,7 \text{ rad/s} \end{aligned}$$

I.5.1.

Calculer les valeurs de C_v et de f .

I.5.2.

I.5.2.1. De l'équation différentielle du ralentissement du rotor, établir l'expression de $y(t) = \Omega_0 - \Omega(t)$, puis exprimer le moment d'inertie en fonction de f , t_1 , y_1 , y_2 et calculer sa valeur numérique. Que pensez-vous de la précision de cette méthode?

I.5.2.2. Proposer et décrire une autre méthode dynamique d'évaluation de J exploitant la caractéristique de ralentissement et nécessitant une mesure de puissance lors de l'essai I.5.a.

DEUXIÈME PARTIE

ÉQUATIONS GÉNÉRALES
EXEMPLES SIMPLES D'APPLICATION

II.1. Étude des flux d'induction.

II.1.1. Les flux d'induction dans les enroulements statoriques et rotoriques sont liés aux courants par la relation matricielle suivante :

$$[\varphi_{s,d}, \varphi_{s,q}, \varphi_{r1}, \varphi_{r2}]' = [L(\alpha)] [i_{s,d}, i_{s,q}, i_{r1}, i_{r2}]'$$

L'exposant t caractérise la transposition de matrice.

Établir l'expression des éléments de la matrice inductance $[L(\alpha)]$ en fonction de $L_{s,d}$, $L_{s,q}$, L_r , M_D , M_Q et α .

II.1.2. On définit une matrice de transformation linéaire $[T]$ qui a pour effet de ramener les variables rotoriques d'axes \bar{O}_{r1} et \bar{O}_{r2} sur les axes $\bar{O}_{s,d}$ et $\bar{O}_{s,q}$ du stator, tout en conservant la puissance instantanée ; des nouvelles variables rotoriques sont alors introduites :

$$\begin{bmatrix} i_{rd} \\ i_{rq} \end{bmatrix} = [T] \begin{bmatrix} i_{r1} \\ i_{r2} \end{bmatrix}; \quad \begin{bmatrix} \varphi_{rd} \\ \varphi_{rq} \end{bmatrix} = [T] \begin{bmatrix} \varphi_{r1} \\ \varphi_{r2} \end{bmatrix}; \quad \begin{bmatrix} v_{rd} \\ v_{rq} \end{bmatrix} = [T] \begin{bmatrix} v_{r1} \\ v_{r2} \end{bmatrix}$$

et

$$[T] \begin{bmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{bmatrix}$$

on pose :

$$\begin{aligned} [i_{d,q}] &= [i_{s,d}, i_{s,q}, i_{rd}, i_{rq}]' \\ [\varphi_{d,q}] &= [\varphi_{s,d}, \varphi_{s,q}, \varphi_{rd}, \varphi_{rq}]' \\ [v_{d,q}] &= [v_{s,d}, v_{s,q}, v_{rd}, v_{rq}]' \end{aligned}$$

II.1.2.1. Calculer $[T]^{-1}$, matrice de transformation inverse.

II.1.2.2. Déterminer la nouvelle relation induite par la transformation $[T]$ entre les flux et les courants :

$$[\varphi_{d,q}] = [L_{d,q}] [i_{d,q}]$$

Quelle est la particularité de la matrice inductance $[L_{d,q}]$?

II.2. Étude des tensions.

Chaque phase est décrite par une équation de maille qui traduit notamment les phénomènes d'induction électromagnétique.

II.2.1. Établir les équations des tensions $v_{s,d}$, $v_{s,q}$, v_{r1} , v_{r2} en fonction des courants et des flux.

II.2.2. Appliquer aux variables rotoriques la transformation $[T]$ afin d'obtenir la relation matricielle suivante :

$$[v_{d,q}] = [R] [i_{d,q}] + \frac{d}{dt} [\varphi_{d,q}] + \omega [K] [\varphi_{d,q}]$$

Expliciter les matrices $[R]$ et $[K]$, puis en déduire l'équation différentielle généralisée :

$$[v_{d,q}] = [A] [i_{d,q}] + [B] \frac{d}{dt} [i_{d,q}]$$

en précisant l'expression de $[A]$ et $[B]$.

II.3. Expression du couple électromagnétique.

La puissance électrique instantanée p_E absorbée par la machine peut être écrite :

$$p_E = [v_{d,q}]^t [i_{d,q}].$$

Identifier, dans le développement de p_E , trois séries de termes dont on précisera l'interprétation physique. Extraire, de l'une d'entre elles, l'expression du couple électromagnétique C_e s'exerçant sur le rotor et dans laquelle les variables sont les courants i_{sd} , i_{sq} , i_{rd} , i_{rq} .

II.4. Application à la détermination expérimentale de la constante de temps rotorique.

Le rotor est entraîné à vitesse constante Ω , une phase statorique est alimentée soit par le réseau 220 V-50 Hz, soit par une source de tension continue.

À un instant pris comme origine : $t = 0$, on coupe l'alimentation statorique ($i_{sd} = 0$, $i_{sq} = 0$) et on enregistre le chronogramme des tensions statoriques.

II.4.1. Déterminer le système d'équations différentielles dont i_{rd} et i_{rq} sont les solutions. Résoudre et écrire les expressions de i_{rd} et i_{rq} en fonction du temps, sans expliciter les constantes d'intégration.

Pourquoi, à $t = 0+$, les courants i_{rd} et i_{rq} ne sont-ils pas nuls ?

II.4.2. Dédire des résultats de la question II.4.1. les expressions de $v_{sd}(t)$ et $v_{sq}(t)$; puis caractériser l'allure de leur chronogramme et expliquer comment calculer la constante de temps T_r à partir de leur enregistrement.

II.5. Application au freinage par injection de courant continu au stator.

Les enroulements statoriques sont connectés en série et alimentés par un courant continu I , ($i_{sd} = i_{sq} = I$), le rotor est entraîné par la machine à courant continu, à la vitesse Ω réglable par la tension continue appliquée à son induit.

On s'intéresse au seul régime permanent (Ω constant).

II.5.1. Montrer que :

- a. les courants i_{r1} et i_{r2} sont des fonctions sinusoïdales du temps, préciser leur pulsation;
- b. les courants i_{rd} et i_{rq} sont constants.

II.5.2. Établir, en fonction de I , ω , M_D , M_O , L_r et R_r , les expressions de i_{rd} et i_{rq} .

II.5.3. Dédire l'expression du couple électromagnétique C_e en fonction de I et de ω , à partir des résultats démontrés à la question II.3.

Montrer qu'il s'agit d'un couple résistant dont le maximum se produit à la vitesse $\frac{1}{pT_r}$.

TROISIÈME PARTIE

RÉGIME PERMANENT SINUSOÏDAL

Ce régime est défini par l'alimentation sinusoïdale des phases statoriques à la pulsation ω_s , le régime établi des grandeurs électromagnétiques statoriques et rotoriques, la vitesse de rotation Ω constante.

ω_s est égale à la pulsation des variables électriques et magnétiques d'axes \bar{O}_s et \bar{O}_q et le glissement g s'exprime par $\frac{\omega_s - \omega}{\omega_s}$.

Les phases rotoriques étant en court-circuit, les tensions v_{rd} et v_{rq} sont nulles; et, par un nouveau changement de variables rotoriques, les équations de la machine peuvent s'exprimer uniquement en fonction des paramètres mesurables (voir la première partie de l'étude).

On pose :

$$i_{rd} = \frac{M_D}{L_r} i'_{rd} \quad \text{et} \quad i_{rq} = \frac{M_Q}{L_r} i'_{rq}.$$

La notation des valeurs instantanées et des amplitudes complexes est précisée :

$$\begin{aligned} v_{sd} &= V_{sd} \sqrt{2} \cos(\omega_s t) & ; & \quad \underline{V}_{sd} = V_{sd} \\ i_{sd} &= I_{sd} \sqrt{2} \cos(\omega_s t - \psi_{sd}) & ; & \quad \underline{I}_{sd} = I_{sd} e^{-j\psi_{sd}} \\ i_{sq} &= I_{sq} \sqrt{2} \cos(\omega_s t - \psi_{sq}) & ; & \quad \underline{I}_{sq} = I_{sq} e^{-j\psi_{sq}} \\ i'_{rd} &= I'_{rd} \sqrt{2} \cos(\omega_s t - \psi_{rd}) & ; & \quad \underline{I}'_{rd} = I'_{rd} e^{-j\psi_{rd}} \\ i'_{rq} &= I'_{rq} \sqrt{2} \cos(\omega_s t - \psi_{rq}) & ; & \quad \underline{I}'_{rq} = I'_{rq} e^{-j\psi_{rq}} \end{aligned}$$

N.B. — Le module de l'amplitude complexe est défini comme étant égal à la valeur efficace de la grandeur sinusoïdale qui lui est associée.

Remarque. j caractérise les imaginaires, $j^2 = -1$.

Dans les conditions de fonctionnement ainsi rappelées, la machine est décrite par la relation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \underline{V}_{sd} \\ \underline{V}_{sq} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{sd} + jL_{sd}\omega_s & 0 & j(1 - \sigma_D)L_{sd}\omega_s & 0 \\ 0 & R_{sq} + jL_{sq}\omega_s & 0 & j(1 - \sigma_Q)L_{sq}\omega_s \\ jaT_r\omega_s & \omega T_r & (1 + jT_r\omega_s)a & \omega T_r \\ -a\omega T_r & jT_r\omega_s & -a\omega T_r & (1 + jT_r\omega_s) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{I}_{sd} \\ \underline{I}_{sq} \\ \underline{I}'_{rd} \\ \underline{I}'_{rq} \end{pmatrix}$$

et l'expression du couple électromagnétique instantané peut être écrite :

$$C_e = k_{DQ} (i'_{rd} i_{sq} - i'_{rq} i_{sd})$$

où k_{DQ} est un coefficient caractéristique de la machine égal numériquement à 0,62.

Autres valeurs numériques :

$$a = 0,866, \quad T_r = 50 \text{ ms}, \quad L_{sd} = 320 \text{ mH}, \quad \sigma_D = 0,17.$$

III.1. On propose une modélisation de la machine asynchrone monophasée en faisant apparaître d'une part les inductances de fuites totalisées au stator, respectivement $\sigma_D L_{s,d}$ pour l'axe $\vec{O}_{s,d}$ et $\sigma_O L_{s,q}$ pour l'axe $\vec{O}_{s,q}$, et d'autre part les forces électromotrices induites \underline{E}_D , \underline{E}_O respectivement dans la phase principale et dans la phase auxiliaires (voir fig. 4).

III.1.1. Montrer que le rapport $\frac{\underline{E}_D}{\underline{E}_O}$ s'écrit :

$$\frac{\underline{E}_D}{\underline{E}_O} = a^2 \cdot \frac{\underline{I}_{s,d} + \underline{I}'_{rd}}{\underline{I}_{s,q} + \underline{I}'_{rq}}$$

avec : $a = \frac{M_D}{M_O}$.

III.1.2. À l'aide des équations rotoriques, établir les expressions des sommes : $(\underline{I}_{s,q} + \underline{I}'_{rq})$ et $(\underline{I}_{s,d} + \underline{I}'_{rd})$ en fonction de a , \underline{I}'_{rd} , \underline{I}'_{rq} , ω et ω_s ; puis exprimer le rapport $\frac{\underline{E}_D}{\underline{E}_O}$ en fonction de a , \underline{I}'_{rd} , \underline{I}'_{rq} , et g .

III.1.3. Montrer qu'aux faibles glissements ($g \ll 1$), \underline{E}_D s'exprime simplement en fonction de a et \underline{E}_O .

III.1.4. Le moteur asynchrone monophasé est en général démarré directement sur le réseau après avoir équipé la phase auxiliaire d'un condensateur de démarrage de capacité C .

On considère le montage ainsi réalisé à la figure 5.

La tension du réseau monophasé U est ajustée à 150 V, sa fréquence vaut 50 Hz.

Dans un **essai réel**, pour lequel le glissement est négligeable devant 1, les mesures suivantes ont été effectuées :

phase principale :

$$V_{s,d} = 150 \text{ V}, I_{s,d} = 1,45 \text{ A}, \text{ puissance reçue (négative) } P_{s,d} = -81 \text{ W};$$

phase auxiliaire :

$$V_{s,q} = 220 \text{ V}, I_{s,q} = 1,80 \text{ A}, \text{ puissance reçue } P_{s,q} = 206 \text{ W}, \\ C = 20 \mu\text{F}.$$

Les puissances réactives absorbées par les phases principale et auxiliaire sont positives.

On admet que le modèle de la figure 4 reste représentatif de la machine dans l'essai réel considéré.

Les valeurs suivantes ont été calculées :

$$R_{s,d} I_{s,d} = 8,3 \text{ V}, \quad \sigma_D L_{s,d} \omega_s I_{s,d} = 25 \text{ V},$$

$$R_{s,q} I_{s,q} = 21 \text{ V}, \quad \sigma_O L_{s,q} \omega_s I_{s,q} = 57 \text{ V},$$

$$\frac{I_{s,q}}{C\omega_s} = 286 \text{ V}.$$

III.1.4.1. La tension $u = v_{s,d}$ étant choisie pour définir l'origine des phases, calculer, en degrés, l'argument de $\underline{I}_{s,d}$.

Montrer, par bilan des puissances réactives, que $i_{s,q}$ présente une avance de phase sur $(-v_{s,d})$ inférieure à 90° .

Calculer alors les arguments de $\underline{I}_{s,q}$ et $\underline{V}_{s,q}$.

III.1.4.2. À l'aide du théorème de Boucherot, trouver les valeurs efficaces E_D et E_O , puis montrer que \underline{E}_O peut être considéré comme en **quadrature arrière** sur \underline{E}_D ; comparer le résultat obtenu à celui de la question III.1.3.

Construire dans le plan complexe les diagrammes des tensions des deux phases en utilisant le document-réponse R6.

III.2. Expression complexe du couple.

Montrer comment on peut exprimer le couple électromagnétique instantané à l'aide des amplitudes complexes des courants.

Mettre en évidence une composante *fluctuante* du couple et établir l'équation $f(\underline{I}_{s,d}, \underline{I}_{s,q}, \underline{I}'_{r,d}, \underline{I}'_{r,q}) = 0$ qui doit être satisfaite pour que le couple C_e ne dépende pas du temps.

III.3. Alimentation par convertisseur continu-alternatif.

Dans cette partie, le moteur est alimenté à fréquence variable et on ne tiendra compte que des composantes fondamentales des diverses grandeurs électromagnétiques.

On suppose que les courants statoriques sont commandés de telle manière, qu'en permanence, ils soient liés par la relation :

$$\underline{I}_{s,q} = -ja \underline{I}_{s,d}.$$

III.3.1. Dédire de l'hypothèse de réglage précédent les relations induites entre $\underline{I}'_{r,d}$, $\underline{I}'_{r,q}$ d'une part et $\underline{I}'_{s,d}$, $\underline{I}_{s,d}$ d'autre part.

Montrer, dans ces conditions, que le couple fluctuant est nul et vérifier que les forces magnétomotrices statoriques et rotoriques sont tournantes circulaires.

III.3.2. On désigne par ω_r la pulsation des courants rotoriques; $\underline{I}_{s,d}$, $\underline{I}_{s,q}$ sont réglés constants.

III.3.2.1. Démontrer que le couple électromagnétique C_e s'exprime par :

$$C_e = 2 ak_{DO} I_{s,d}^2 \frac{T_r \omega_r}{1 + (T_r \omega_r)^2}.$$

III.3.2.2. Tracer la caractéristique de couple C_e en fonction de ω_r . Pour quelle valeur de $\omega_r = \omega_{rM}$ le couple est-il maximal? Quelle est l'expression de C_{eM} , maximum du couple?

Application numérique : calculer ω_{rM} , C_{eM} ($I_{s,d}^2$).

III.3.2.3. Montrer comment se modifie la caractéristique $C_e(\Omega)$ lorsque ω_s est réglée à différentes valeurs.

Application : tracer les caractéristiques $C_e(\Omega)$ pour les valeurs suivantes de ω_s :

$$100 \pi, 75 \pi, 50 \pi, 25 \pi \text{ rad/s, et } I_{s,d} = 3 \text{ A.}$$

Calculer, dans les mêmes conditions, les valeurs du rendement du rotor au maximum du couple.

Remarque. On rappelle que le rendement du rotor est égal à $1 - \frac{P_{Jr}}{P_T}$.

P_{Jr} est la puissance dissipée par effet Joule dans la cage rotorique.

P_T est la puissance transmise du stator au rotor.

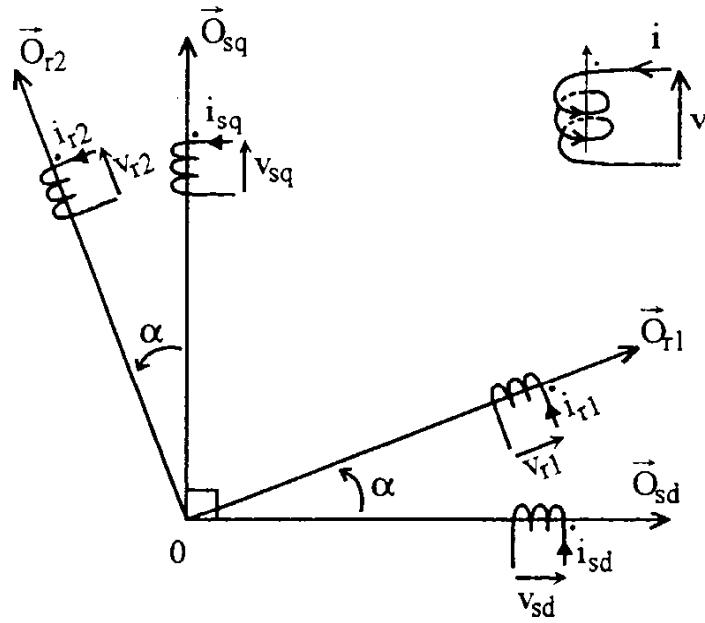


FIG. 1

Description des phases statoriques et rotoriques dans l'espace électrique

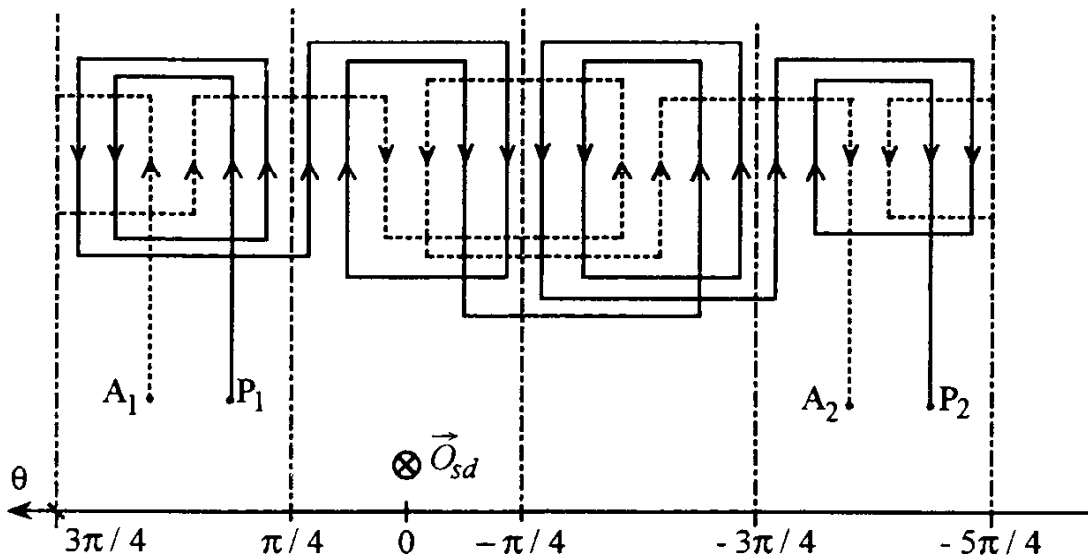


FIG. 2

Bobinage statorique vu du centre de la machine

A_1 A_2 phase auxiliaire

P_1 P_2 phase principale

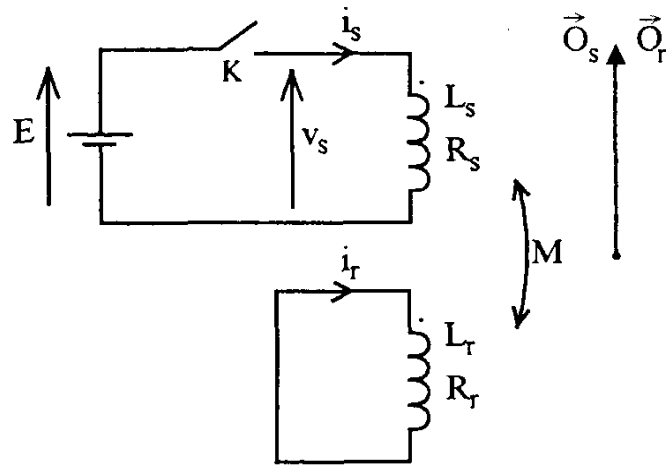


FIG. 3
Circuits couplés statorique et rotorique

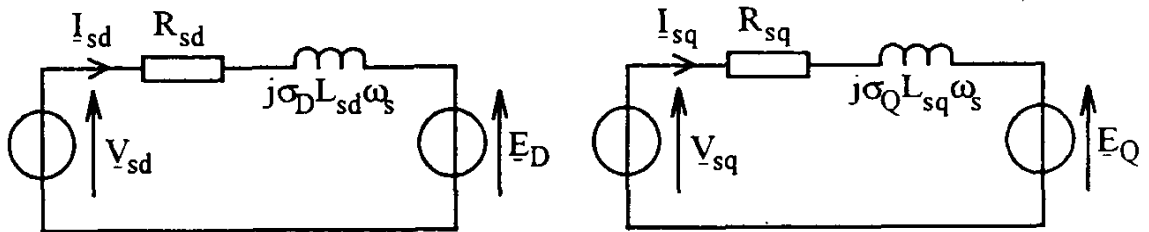


FIG. 4 Modélisation avec forces électromotrices

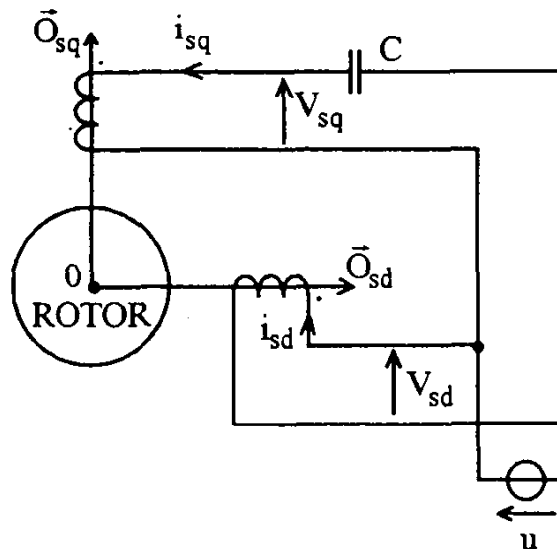
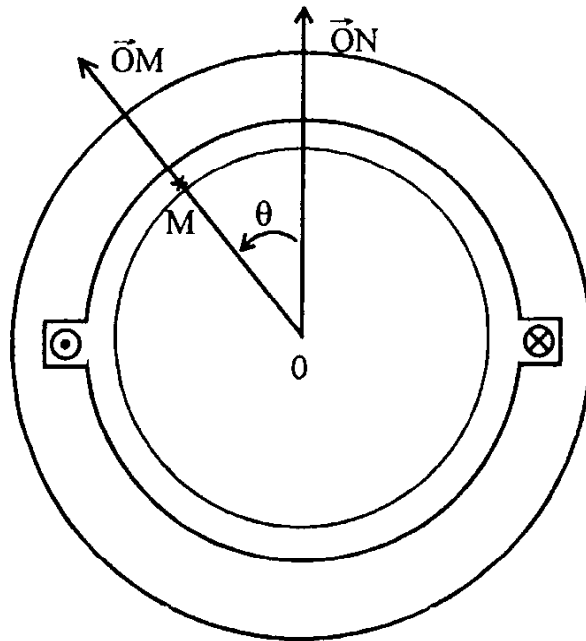
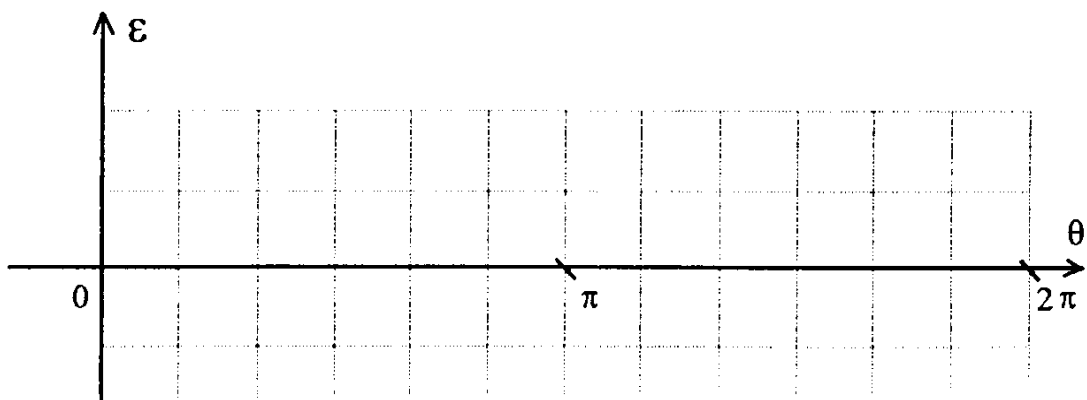
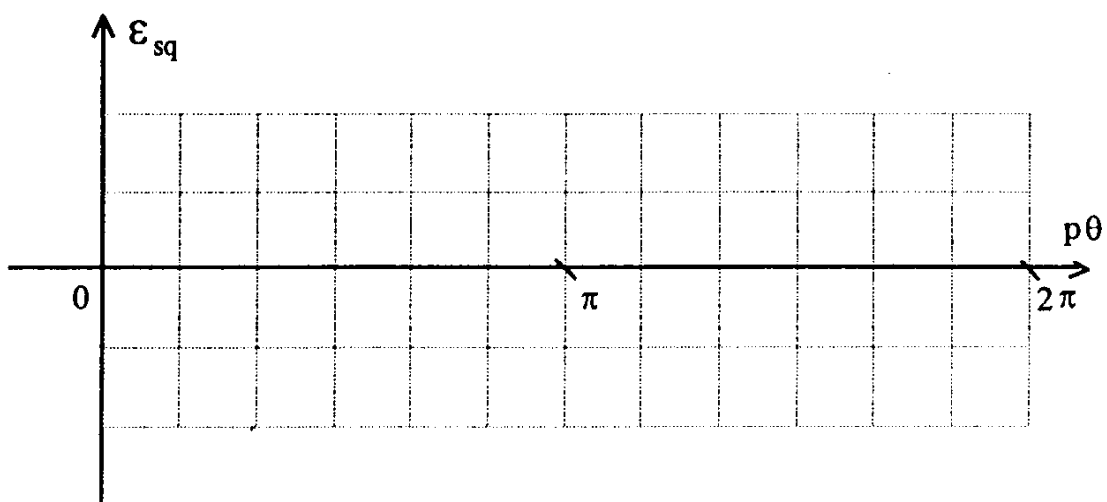
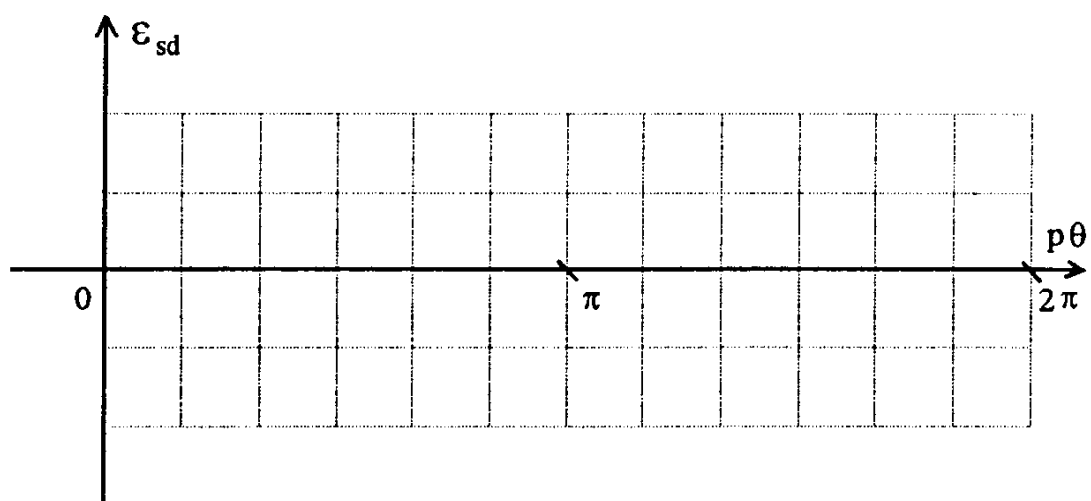


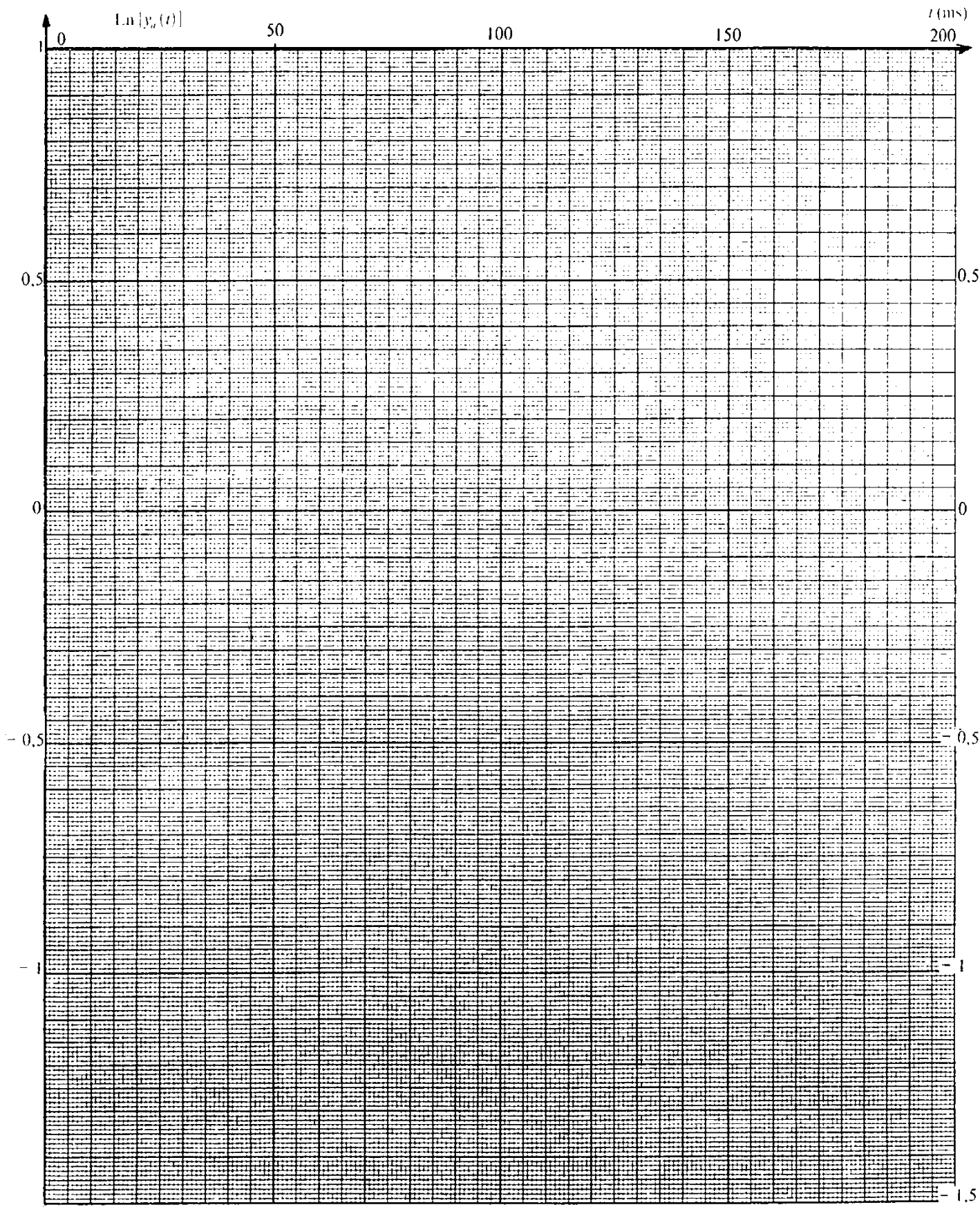
FIG.5 Alimentation monophasée avec condensateur

R1**R2**

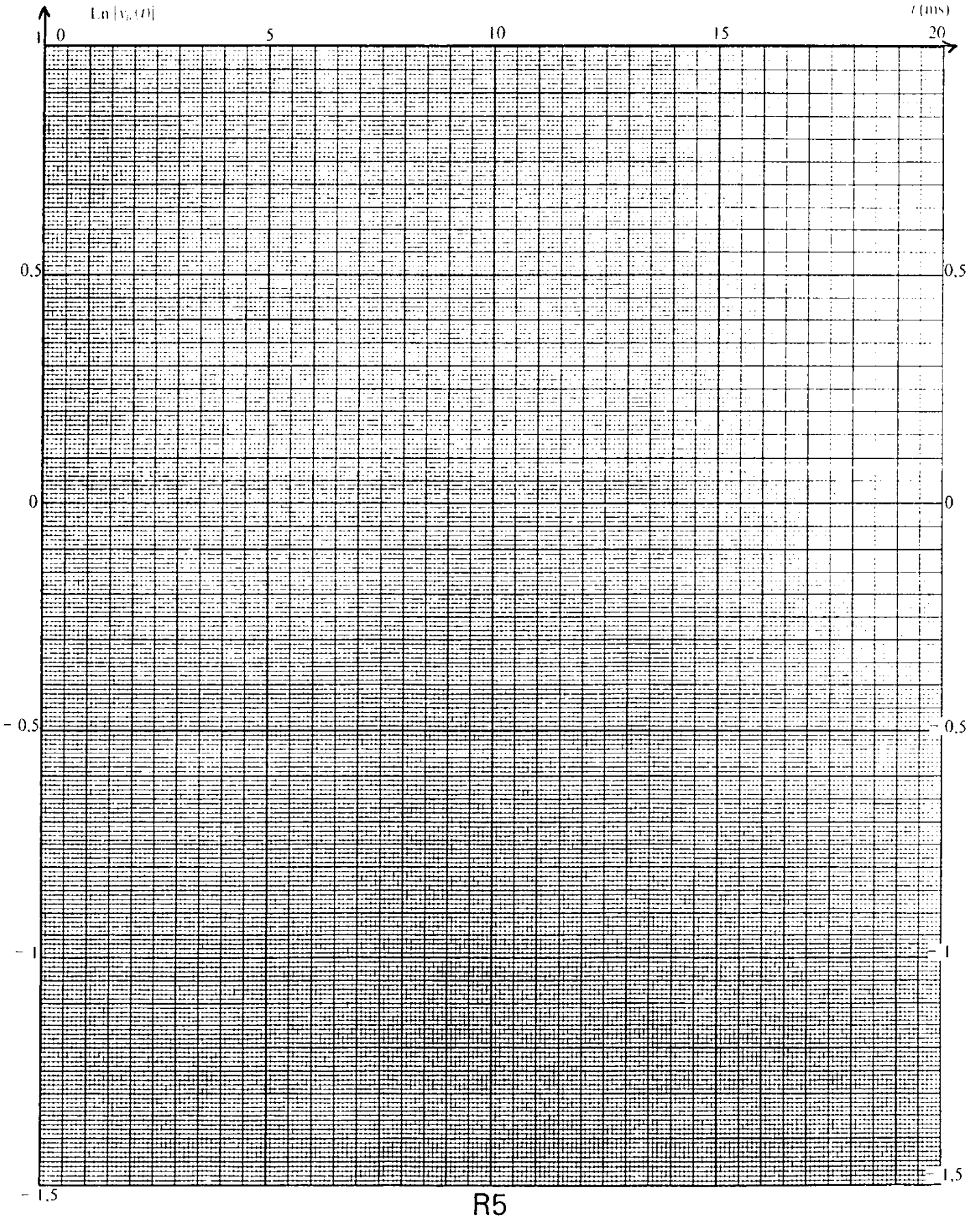
R3

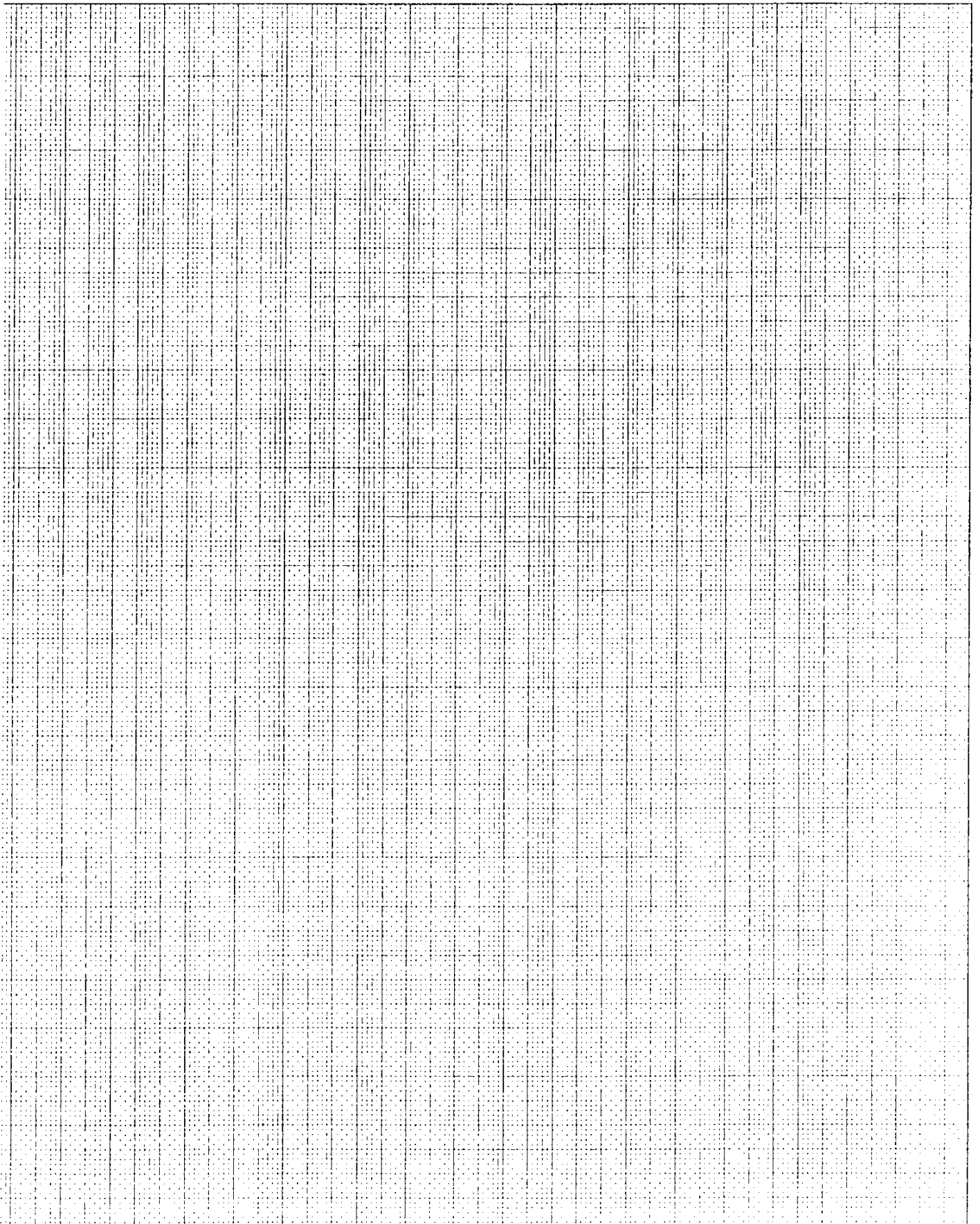
74.0.2

J. 5330-F



R4





SESSION DE 1995

**concours externe
de recrutement de professeurs certifiés
et concours d'accès à des listes d'aptitude (CAFEP)**

section : physique et chimie

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.

L'indication de l'unité employée devra être précisée pour chacun des résultats numériques.

Les deux parties sont indépendantes

Première partie: phénomènes liés à l'atmosphère terrestre

Dans cette partie, on considèrera que la terre est assimilable à une planète de centre O possédant une répartition de masse à symétrie sphérique de rayon $R = 6400$ km.

Pour les applications numériques, on prendra:

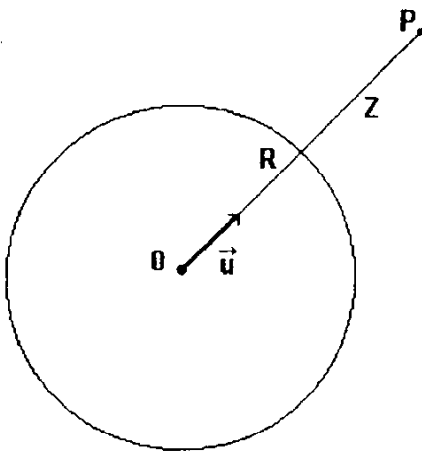
-Constante de Boltzmann $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

-Permittivité du vide $\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9} \text{ C} \cdot \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$

Les parties A, B, et C sont indépendantes.

A)- Stabilité de l'atmosphère terrestre

On considère un corps ponctuel de masse m situé en un point P d'altitude z et on note \vec{u} le vecteur unitaire situé sur OP et dirigé de O vers P, K la constante de gravitation universelle et M_T la masse de la terre.



A-1)- Donner sans démonstration l'expression de la force de gravitation \vec{F} à laquelle est soumise la masse m , en fonction des données du problème.

A-2)- En déduire l'expression du champ de gravitation \vec{G} créé par la planète au point P. Donner la relation liant G , G_0 , R et z , où \vec{G}_0 désigne le champ de gravitation au niveau de la surface de la terre.

G et G_0 représentent les normes des vecteurs \vec{G} et \vec{G}_0 .

A-3)- Montrer que la force \vec{F} dérive d'une énergie potentielle E_p . Etablir l'expression de E_p en fonction de m , G_0 , R et z dans le cas où on considère cette énergie nulle à l'infini.

A-4)- On se place dans le cas où $z = 0$ et où le corps possède une vitesse initiale \vec{V}_0 dans le référentiel terrestre telle que le produit $\vec{V}_0 \cdot \vec{u}$ soit positif. On supposera que durant son mouvement, le corps n'est soumis qu'à la force \vec{F} .

Calculer l'énergie mécanique E_m du corps et en déduire, en fonction de G_0 et R , l'expression de la vitesse de libération V_1 à partir de laquelle le corps échappera à l'attraction universelle de la terre.

On donne $G_0 = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$. Calculer numériquement V_1 .

A-5)- Préciser sans démonstration la nature géométrique de la trajectoire dans les trois cas suivants:

$$V < V_1 \quad V = V_1 \quad V > V_1 \quad \text{avec } \vec{V}_0 \cdot \vec{u} > 0 \quad \vec{V}_0 \text{ non colinéaire à } \vec{u}.$$

Pour rendre compte d'un certain nombre de propriétés de l'atmosphère terrestre, on peut adopter une modélisation très simple qui consiste à supposer que:

- Les N_0 molécules qui composent l'atmosphère terrestre ont la même masse que l'on désignera par m_a .
- L'atmosphère constitue un système en équilibre isotherme à la température $T = 300$ K.

Dans ce cas, on peut montrer que le nombre dN de molécules ayant une vitesse de module compris entre V et $V + dV$ s'écrit:

$$dN = \frac{4N_0}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{V^2}{V_p^3} \cdot \exp\left(-\frac{V^2}{V_p^2}\right) \cdot dV$$

V_p , vitesse la plus probable, s'écrit:
$$V_p = \sqrt{\frac{2kT}{m_a}}$$

A-6)- La pression atmosphérique est p_0 au niveau du sol.

Considérons une petite portion de la surface du sol, d'aire égale à S . Cette surface peut être considérée comme plane, et la force \vec{f} exercée par l'atmosphère sur S peut être interprétée:

- Soit comme la force pressante exercée sur S par le fluide de pression p_0 .
- Soit comme le poids des n_0 molécules de l'atmosphère contenues dans le cylindre de section droite S et de génératrices verticales.

La plupart des molécules étant à une altitude z très petite devant le rayon terrestre, on considérera qu'elles sont toutes soumises au champ de gravitation uniforme \vec{G}_0 .

A-6-a)- Calculer la norme f de la force \vec{f} suivant les deux approches et en déduire n_0 .

A-6-b)- L'atmosphère étant équirépartie autour de la terre, en déduire que le nombre total N_0 de molécules constituant l'atmosphère terrestre peut s'écrire:

$$N_0 = \frac{4\pi \cdot p_0 R^2}{m_a \cdot G_0}$$

On donne les valeurs numériques suivantes : $m_a = 5 \cdot 10^{-26}$ kg ; $p_0 = 1 \text{ bar} = 10^5$ Pa

Calculer V_p et N_0 .

A-7)- On pose $x = \frac{V}{V_p}$. Quelle est l'expression donnant le nombre de molécules ayant

une vitesse supérieure à $x_0 \cdot V_p$ dans le cas où $x_0 > 3$?

On admettra la formule approchée:

$$\int_{x_0}^{\infty} x^2 e^{-x^2} \cdot dx \approx \frac{1}{2} x_0 \cdot e^{-x_0^2} \quad \text{pour } x_0 > 3$$

A-8)- Si on s'en tient au modèle adopté, quel serait le nombre N de molécules de l'atmosphère terrestre possédant une vitesse supérieure à la vitesse de libération V_l ?

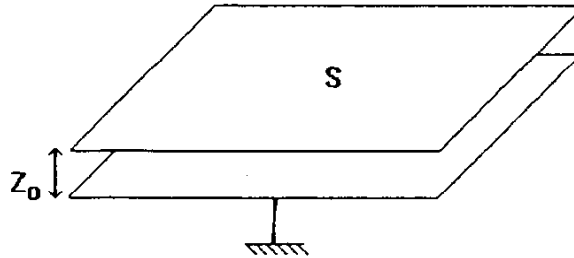
A-9)- Sachant que l'atmosphère terrestre est constituée d'environ 20% de dioxygène et 80% de diazote en volume, justifier l'ordre de grandeur proposé pour la masse m_a , sachant que les masses atomiques molaires sont de 16 g.mol⁻¹ pour l'oxygène et 14 g.mol⁻¹ pour l'azote.

La valeur de la constante d'Avogadro sera prise égale à $6 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹.

A-10)- Reprendre le calcul dans le cas où l'on suppose que l'atmosphère est constituée du même nombre N_0 de molécules de dihydrogène de masse $m_a = 3,32 \cdot 10^{-27}$ kg.

Malgré la simplicité du modèle proposé, les conclusions sont - elles cohérentes avec la réalité ? Justifier votre réponse.

B)- Etude électrique du système terre - atmosphère:



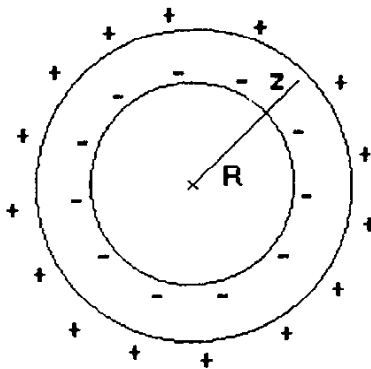
On considère un condensateur plan dont les armatures, de surface S , sont parallèles, distantes de z_0 et séparées par du vide de permittivité ϵ_0 . L'armature inférieure est reliée à la terre et l'armature supérieure est portée à un potentiel V positif. Les plaques sont alors uniformément chargées avec des densités $-\sigma$ et $+\sigma$, et on notera $-Q$ et $+Q$ les charges totales portées par les deux armatures. On suppose les effets de bord négligeables.

B-1)- Préciser à l'aide d'un schéma les principales caractéristiques du champ électrostatique \vec{E} régnant entre les armatures. Montrer en particulier que son module vaut $E = \frac{\sigma}{\epsilon_0}$.

B-2)- Quelles sont les relations liant E , V et z_0 d'une part, et E , Q , S d'autre part ?

B-3)- En déduire les expressions de la capacité et de l'énergie électrostatique de ce condensateur en fonction de S , z_0 , ϵ_0 et V .

On donne: $S = 10 \text{ cm}^2$; $z_0 = 0,5 \text{ mm}$; $V = 50 \text{ V}$; Déterminer les valeurs numériques de la capacité C et de l'énergie W .



La terre et son atmosphère donnent lieu à des phénomènes électriques de très grande ampleur. Dans un premier temps, on considèrera que l'ensemble terre - atmosphère se comporte comme un gigantesque condensateur sphérique et peut être modélisé à l'aide du schéma ci-contre :

La terre se comporte alors comme un conducteur parfait de potentiel nul et porte une charge négative $-Q$ uniformément répartie sur sa surface, tandis que la haute atmosphère peut être représentée par une surface équipotentielle sphérique de rayon $R + z_0$, de potentiel V

et de charge totale $+Q$. On considèrera que l'atmosphère a la permittivité du vide.

B-4)- Etablir la relation donnant la valeur du champ électrostatique $E(z)$ à une altitude z en fonction de Q , R , z et ϵ_0 .

B-5)- En déduire l'expression de la capacité du système en fonction de R , z_0 et ϵ_0 .

B-6)- Des mesures effectuées en haute altitude ont permis d'estimer les valeurs de z_0 et V : $z_0 = 50 \text{ km}$ et $V = 400 \text{ 000 V}$

Justifier que dans ces conditions, le système se comporte comme un condensateur plan et calculer numériquement l'énergie électrostatique du système ainsi que la valeur E du champ dans l'atmosphère.

B-7)- Le traitement précédent suppose que la charge $-Q$ est portée par la surface terrestre. En réalité, $-Q$ est portée par le système terre - basse altitude, et la surface terrestre porte la charge négative $-Q'$ ($Q' > 0$). Le champ \vec{E}_0 , au voisinage du sol, prend ainsi une valeur bien supérieure à celle observée en altitude. Calculer la valeur de cette charge $-Q'$, sachant que $E_0 = 100 \text{ V.m}^{-1}$ et que la terre se comporte comme un conducteur parfait en équilibre électrostatique.

Par ailleurs, l'atmosphère est partiellement ionisée, et parcourue par de très faibles courants électriques verticaux dont l'effet principal est de décharger le système terre - atmosphère. On admet que le vecteur densité de courant \vec{j} est radial et de norme constante en tout point de la surface terrestre. La mesure expérimentale de la densité de courant de décharge au niveau du sol donne:

$$j = 3,5 \cdot 10^{-12} \text{ A.m}^{-2}$$

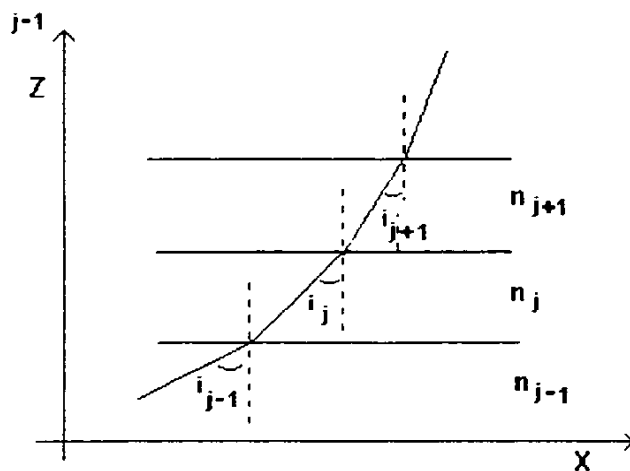
Dans ces conditions, le système terre - atmosphère se déchargerait très vite, mais les orages et la foudre permettent de recharger constamment la terre en charges négatives et ainsi, de maintenir la stabilité du système.

B-8)- Quels sont les principaux phénomènes naturels qui provoquent une ionisation des molécules de l'atmosphère ?

B-9)- Sachant qu'un impact de foudre sur la terre correspond à un transfert de charges d'environ -20 C , calculer l'ordre de grandeur du nombre d'impacts de foudre par seconde à la surface de la terre .

C)- Phénomène de mirage:

Au voisinage d'un plan horizontal du sol terrestre fortement chauffé par le rayonnement solaire, l'indice de l'air varie et la propagation des rayons lumineux n'est plus rectiligne. Il en résulte un phénomène d'illusion d'optique appelé mirage. On supposera que le phénomène a lieu sur une distance suffisamment faible pour pouvoir négliger la rotondité de la terre.

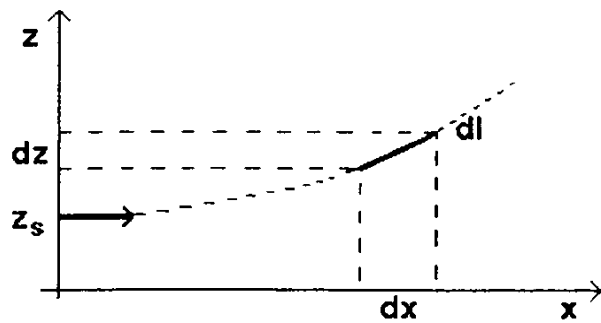


C-1)- On considère un rayon lumineux traversant un milieu stratifié formé de milieux d'indices $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$ limités par des dioptries plans parallèles, d'équation $z = \text{constante}$.

Quelles relations lient $n_{j-1}, n_j, n_{j+1}, i_{j-1}, i_j$, et i_{j+1} ? En déduire une grandeur invariante au cours de la propagation d'un rayon lumineux si le milieu est à gradient d'indice $n = f(z)$.

Soit une surface plane à la surface de la terre fortement chauffée par le rayonnement solaire. On suppose que

l'indice de l'air dépend uniquement de l'altitude z selon une loi $n(z)$. Une source lumineuse S située à l'altitude z_s émet un rayon lumineux vers les x positifs perpendiculairement au plan yOz et admet une trajectoire $z = f(x)$.



C-2)- Soit une portion élémentaire dl du rayon lumineux, de composantes dx sur Ox et dz sur Oz .

Quelle relation lie les rapports

$$\frac{n(z_s)}{n(z)} \text{ et } \frac{dz}{dx} ?$$

Au voisinage du sol, l'indice de l'air varie suivant la loi $n(z) = n_0 + \alpha z$ où n_0 est l'indice au niveau du sol et α une

constante positive. Dans la suite du problème, on s'intéressera aux faibles altitudes z , inférieures à 10 cm, et on prendra pour valeurs numériques:

$$n_0 = 1,000250 \quad ; \quad \alpha = 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}.$$

C-3)- Au vu des valeurs numériques données dans l'énoncé, justifier tout d'abord que la valeur numérique du rapport $\frac{dz}{dx}$ est très inférieure à 1.

C-4)- En déduire que l'équation de la trajectoire du rayon lumineux dans la zone à gradient d'indice est assimilable à un arc de parabole d'équation:

$$z = z_s + \frac{\alpha}{2n_0} x^2$$

C-5)- La source émet désormais des rayons dans toutes les directions et pas seulement perpendiculairement au plan yOz . On étudiera spécifiquement les rayons contenus dans le plan xOz . On ne considère dans cette question que la zone où les trajectoires des rayons lumineux sont toutes assimilables à des arcs de parabole tels que ceux décrits dans la question précédente. L'oeil d'un observateur est placé à la même altitude z_s que la source.

Exprimer la distance maximale d entre source et observateur, au delà de laquelle l'observateur ne pourra plus voir la source.

L'espace est maintenant séparé en deux zones distinctes:

- La zone proche du sol (altitude inférieure à 0,1 m) où les trajectoires lumineuses sont des arcs de parabole.
- La zone supérieure où les trajectoires lumineuses sont rectilignes.

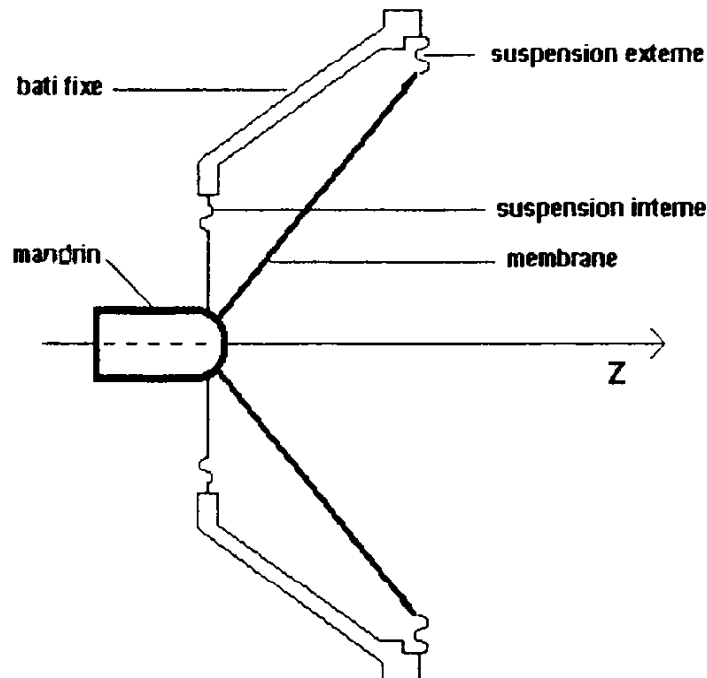
C-6)- Expliquer, à l'aide d'un schéma, ce que voit l'observateur lorsque son oeil et la source sont placés à la même altitude, au dessus de la zone à gradient d'indice, et que la distance qui les sépare est grande.

C-7)- Dans quelles circonstances le phénomène abordé dans ce problème est-il couramment observable ?

Deuxième partie : fonctionnement d'un haut parleur

Les parties A, B, C sont partiellement indépendantes.

COUPE H.P



Un haut parleur a pour fonction de transformer un signal électrique en signal acoustique. Le but de ce problème est de faire une étude simplifiée des différentes parties de cette transformation, en adoptant des modélisations.

On étudiera tout d'abord le fonctionnement de la partie mécanique, puis on s'intéressera à la relation électrique - mécanique, avant d'aborder l'étude de la puissance acoustique.

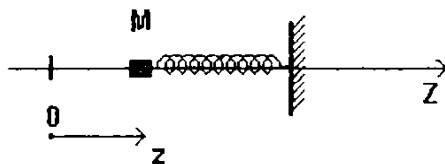
A- Etude mécanique:

La partie mécanique d'un haut-parleur est constituée d'une membrane mobile en forme de cône, solidaire d'un mandrin cylindrique sur lequel sera enroulé le fil du bobinage. L'ensemble est maintenu en place par des suspensions élastiques, externe et interne, qui jouent à la fois un rôle:

- de guidage limitant le mouvement de l'équipage mobile à une translation le long de l'axe Oz;
- de ressort maintenant le système dans une position d'équilibre stable.

Dans tout le problème, on n'envisagera que des déplacements horizontaux de cette membrane, et on ne tiendra pas compte du rôle joué par le poids de l'équipage mobile.

I-Oscillations libres



La partie mobile peut, en première approximation, être représentée par une masse m , assimilable à un point matériel M , mobile sans frottement sur une tige horizontale Oz . Elle est rappelée dans sa position d'équilibre (le point O) par un ressort de masse

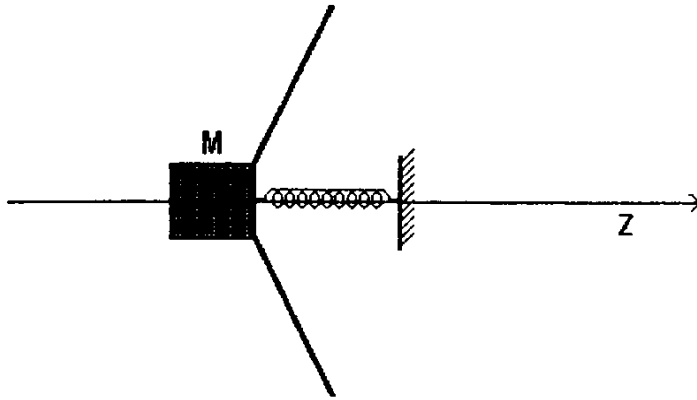
négligeable, de raideur k , pouvant travailler en compression comme en extension. On repère la position du point M par son abscisse z sur l'axe Oz .

A-I-1)- On écarte M de sa position d'équilibre et on le lâche à l'instant $t = 0$, sans vitesse initiale, à l'abscisse z_0 .

- a)- Ecrire l'équation différentielle du mouvement de M .
- b)- En déduire l'expression de la pulsation ω_0 et de la période T_0 du mouvement.

c)- On donne $m = 8 \text{ g}$ et $k = 1536 \text{ N.m}^{-1}$. Déterminer les valeurs de T_0 et de la fréquence N_0 des oscillations.

A-I-2)- Le modèle précédent constitue une approximation assez grossière de la réalité: la



forme du solide (la membrane) est conçue pour interagir avec l'atmosphère ambiante afin d'en mettre les molécules en mouvement pour émettre un son. Pour affiner le modèle précédent, on considérera que M est le centre d'inertie de l'équipage mobile, et que l'action de l'air ambiant sur la membrane se résume à une

force que l'on écrira:

$$\vec{F} = -f \cdot \vec{v} \text{ avec } f > 0$$

\vec{v} étant la vitesse de M ; f sera considéré comme constant.

a)- Ecrire la nouvelle équation différentielle du mouvement.

b)- Déterminer, en fonction de k et m, la valeur f_c à donner à f pour que le système fonctionne en régime critique. Donner la valeur numérique de f_c .

c)- Ecrire l'équation différentielle du mouvement en fonction de ω_0 et de $\alpha = \frac{f}{f_c}$.

d)- La masse M étant abandonnée sans vitesse initiale en z_0 à l'instant $t = 0$, donner, sans résoudre l'équation différentielle, l'allure des graphes $x = f(t)$ lorsque α est supérieur, inférieur ou égal à 1.

A-1-3)- On se place maintenant dans le cas où α est inférieur à 1.

a)- M étant abandonné en z_0 sans vitesse initiale, déterminer l'expression de la pseudo-période T en fonction de T_0 et de α .

b)- Calculer la valeur numérique de T, puis de $\frac{T - T_0}{T_0}$ pour $\alpha = 0,1$. Quelle

conclusion en tirez vous ?

c)- Lorsque α est nettement inférieur à 1, on peut considérer que pendant une période, l'oscillation est quasi sinusoïdale et de période T_0 : on peut alors la décrire par l'équation:

$$z = a \cdot \cos(\omega_0 t + \varphi)$$

α)- Exprimer l'énergie E de cet oscillateur en fonction de k et a, puis en fonction de m, ω_0 et a.

β)- Calculer la valeur du travail W de la force de frottement mis en jeu au cours de la période en fonction de m, α , ω_0 et a.

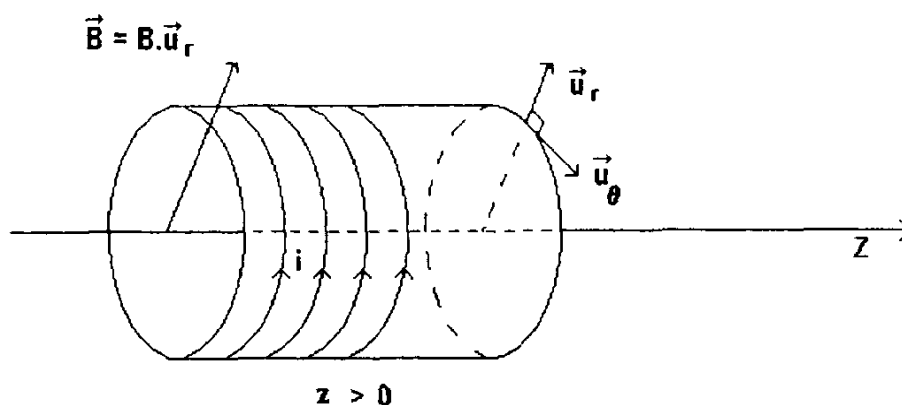
γ)- En déduire l'expression du rapport:

$$Q = -2\pi \frac{E}{W}$$

en fonction de α . puis en fonction de m, f et ω_0 .

δ)- Quel nom donne-t-on habituellement à Q ?

II- Oscillations forcées:



Sur le mandrin cylindrique de l'équipage mobile, on enroule sous forme de spires jointives une longueur l de fil conducteur, et l'ensemble du cylindre est plongé dans un champ magnétique radial de norme constante B : $\vec{B} = B \cdot \vec{u}_r$.

A- II- 1)- Déterminer l'expression de la force magnétique exercée sur l'enroulement lorsque ce dernier est parcouru par le courant i . On considèrera que le courant positif circule dans le sens opposé au vecteur orthoradial \vec{u}_θ , et on notera sur un croquis clair le sens de la force exercée sur un courant positif.

A- II- 2)- On impose, dans l'enroulement, un courant sinusoïdal de la forme:

$$i = I_0 \cdot \cos \omega t$$

Ecrire la nouvelle équation différentielle du mouvement de M , en fonction de ω_0 , α , i , B , l et m .

Quelle est la signification physique de la solution de l'équation sans second membre ?
Qu'appelle-t-on régime forcé ?

A- II- 3)- On cherche, en régime forcé, une solution de la forme: $z = a \cdot \cos(\omega t + \varphi)$.

Pour cela, on pose :

$$\bar{i} = I_0 \cdot e^{j\omega t}$$

$$\bar{z} = a \cdot e^{j(\omega t + \varphi)}$$

a)- Déterminer a et φ en fonction de I_0 , ω , ω_0 , α , m , B et l

b)- Tracer l'allure de la courbe $\frac{a}{I_0} = f(\omega)$ dans les deux cas suivants:

$\alpha \ll 1$ et $\alpha \gg 1$. On fera apparaître si possible la grandeur Q sur le graphique.

B- Etude énergétique:

I- Bilan électro-mécanique

La bobine du haut parleur, qui a une résistance r et une inductance propre L , est alimentée par une tension u quelconque.

B- I- 1)- L'équipage mobile étant animé d'une vitesse $\vec{v} = v \cdot \vec{u}_z$, calculer la valeur du champ électromoteur en tout point de l'enroulement. En déduire la f.e.m d'induction aux bornes de la bobine.

B- I- 2)- Ecrire l'équation des mailles relative au circuit de l'enroulement.

B- I- 3)- En combinant cette équation à l'équation mécanique établie en A-II-2)-, déterminer l'expression du produit $u \cdot i$. Montrer qu'il se met sous la forme d'une somme de cinq termes dont on donnera les significations.

II- Puissance acoustique:

Pour faire un bilan de puissance du fonctionnement du haut-parleur, le constructeur effectue des mesures électriques et acoustiques.

La puissance acoustique est mesurée à l'aide d'un sonomètre dans les conditions suivantes:

-Le haut-parleur est monté sur un baffle: on peut alors considérer qu'il rayonne de façon isotrope dans le demi espace face au haut-parleur.

-Le sonomètre est placé à 1 mètre du haut-parleur: on peut alors considérer que la source est quasi ponctuelle.

-Le haut-parleur est alimenté par une tension sinusoïdale de fréquence variable, et de valeur efficace u constante. L'intensité sonore I_{dB} est mesurée en décibels:

$$I_{dB} = 10 \cdot \log \frac{I}{I_0}$$

I représentant l'intensité acoustique mesurée et I_0 , l'intensité de référence :

$$I_0 = 10^{-12} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$$

Les résultats expérimentaux obtenus sont les suivants:

fréquence en Hz	P électrique en W	Intensité en dB
60	0,196	89
200	0,847	99

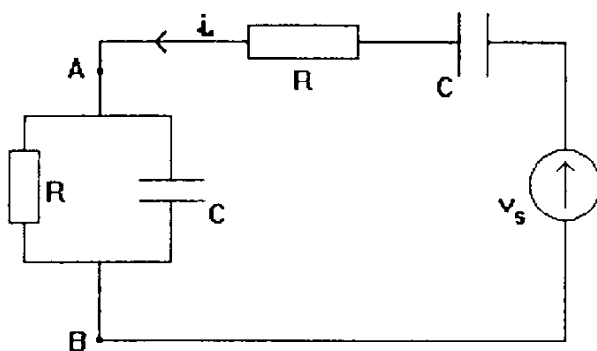
B- II-1)- Calculer la valeur de l'intensité acoustique en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ pour les deux fréquences données.

B- II- 2)- En déduire, pour ces deux fréquences, la puissance acoustique P_a émise par le haut-parleur, et son rendement acoustique.

B- II- 3)- Que devient la puissance électrique non transformée en puissance acoustique ?

C- Alimentation du haut-parleur:

Pour réaliser l'étude expérimentale précédente, on alimente le haut parleur par une tension sinusoïdale de fréquence variable. On se propose d'étudier le fonctionnement d'une telle alimentation.



On considère le circuit représenté ci-contre; v_s est une tension de forme quelconque, fournie par une source supposée parfaite. On désigne par i le courant qui circule dans l'association R-C série, et par v_e la tension $v_A - v_B$.

C-1)- a)- Etablir la relation qui existe entre i , v_e et $\frac{dv_e}{dt}$.

C- 1- b)- En utilisant la relation établie précédemment, établir l'équation différentielle du second ordre en $v_e(t)$.

C- 2)- Le générateur de tension v_s est en fait une source commandée par v_e , de telle façon que l'on ait :

$$v_s = G \cdot v_e$$

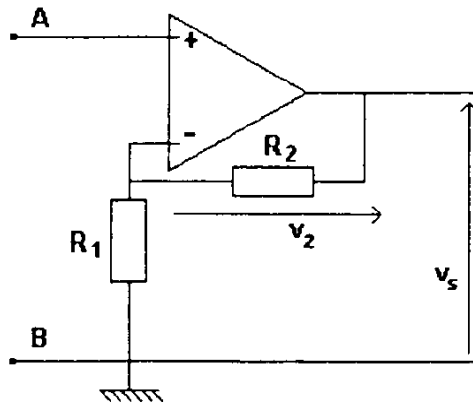
où G est une constante.

a)- Ecrire l'équation différentielle vérifiée par v_e . Pour quelle valeur de G cette équation admet-elle une solution sinusoïdale ?

b)- Donner l'expression de la pulsation, puis de la fréquence de cette solution.

c)- Calculer la valeur de la fréquence de l'oscillation pour : $C = 100 \text{ nF}$; $R = 4,7 \text{ k}\Omega$.

On admet que, lorsque les conditions précédentes sont réalisées, il y a oscillation spontanée du circuit à la suite des transitoires consécutifs à la mise sous tension.



3)- Les conditions précédentes sont assurées par un amplificateur de tension dont l'entrée d'impédance infinie est branchée en AB; la sortie, d'impédance nulle, constitue la source de tension v_s . L'amplificateur est réalisé suivant le schéma ci-contre par un amplificateur opérationnel supposé parfait, qui fonctionne de façon linéaire dans le domaine :

$-14 \text{ V} < v_s < 14 \text{ V}$. On donne $R_1 = 55 \text{ k}\Omega$.

a)- Quelle doit être la valeur de R_2 ?

b)- Que se passe-t-il si accidentellement, G

devient légèrement inférieur, puis supérieur à la valeur trouvée plus haut ?

4)- Pour stabiliser l'oscillateur, on remplace la résistance R_2 par une varistance VDR, dont la résistance diminue lorsque la différence de potentiel v_2 à ses bornes augmente. Les couples de valeurs numériques caractérisant la V.D.R sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

R_2 en $\text{k}\Omega$	238	185	150	126	106	90	74	51	37
v_2 en V	4	5	6	7	8	9	10	12	14

a)- Déterminer l'expression de v_s en fonction de G et de v_2 .

b)- En déduire les valeurs numériques de G et de v_s pour les différentes valeurs numériques de v_2 données.

c)- Tracer la courbe $G(v_s)$. En déduire la valeur de l'amplitude de l'oscillation fournie par le montage; montrer que le système est bien stabilisé par la présence de la V.D.R.

Un tel montage constitue seulement le point de départ d'une alimentation pour haut-parleur: il faut bien entendu insérer un amplificateur de puissance entre le circuit oscillant et le haut-parleur.

#####

SESSION DE 1995

**concours externe
de recrutement de professeurs certifiés
et concours d'accès à des listes d'aptitude (CAFEP)**

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 indiquer 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.

Les trois parties de ce problème sont indépendantes

PREMIÈRE PARTIE: LES HYDROCARBURES

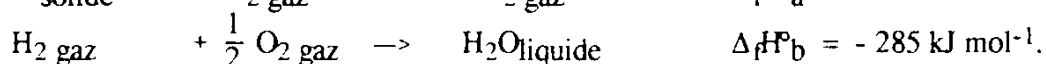
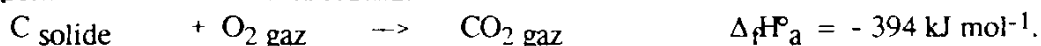
Données:

Les gaz sont supposés posséder le comportement des gaz parfaits.

$$R = 8,32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

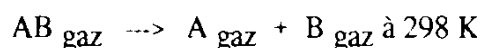
$$C = 12 \text{ g mol}^{-1} \quad H = 1 \text{ g mol}^{-1} \quad Pb = 207 \text{ g mol}^{-1}$$

Enthalpies standard de réaction à 298 K.



	C _{solide}	H ₂ _{gaz}	éthane _{gaz}	éthylène _{gaz}
enthalpie standard de formation à 298 K: $\Delta_f H^\circ$ en kJ mol ⁻¹	0	0	- 84,6	52,2
entropie standard à 298 K: S° en J K ⁻¹ mol ⁻¹	5,7	130,5	229,3	219,2

L'énergie de la liaison A - B est l'enthalpie de réaction relative à la réaction:



liaison	C-C	C=C	C-H	H-H
énergie de liaison en kJ mol ⁻¹	345	610	414	435

Données thermodynamiques relatives à l'isomérisation du (E)-but-2-ène en (Z)-but-2-ène à 298 K:

	(E)-but-2-ène	(Z)-but-2-ène
enthalpie standard de formation à 298 K: $\Delta_f H^\circ$ en kJ mol ⁻¹	- 10,05	- 5,69
entropie standard à 298 K: S° en J K ⁻¹ mol ⁻¹	296,2	300,5

I. Traitement du pétrole brut.

Le pétrole brut est un mélange complexe d'hydrocarbures, de composition variable. Les principales étapes du raffinage sont

- le dessalage
- la distillation sous pression atmosphérique
- la distillation sous pression réduite
- le craquage
- le réformage

1. Rappeler l'origine de la formation du pétrole.
2. Indiquer succinctement l'utilité de chaque opération.
3. Donner le nom des cinq coupes principales obtenues lors de la distillation sous pression atmosphérique.

II. Enthalpies standard de réaction.

1. On réalise la combustion du butane gazeux dans un excès de dioxygène, à température et à pression fixées. Dans les conditions expérimentales adoptées, il se forme du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide. Sachant que la combustion de 10 g de butane dégage 495,8 kJ, à 298 K sous un bar, proposer une valeur de l'enthalpie standard de combustion du butane gazeux. En déduire la valeur de l'énergie interne standard de combustion correspondante.

2. Calculer, à 298 K, la valeur de l'enthalpie standard de la réaction de déshydrogénation du butane en but-1-ène sachant que celle de l'enthalpie standard de formation du but-1-ène est égale à $-0,13 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3. En utilisant les données relatives aux énergies de liaison, calculer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction de déshydrogénation du butane en buta-1,3-diène.

On trouve dans la littérature une valeur de $238,70 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour cette même opération. Proposer une explication justifiant l'écart avec la valeur calculée précédemment.

III. Enthalpie libre d'un système physico-chimique; enthalpie libre de réaction.

1. Soit un système physico-chimique dont l'enthalpie libre G est fonction des variables: température, T , pression, P , et avancement ξ ; $G = G(T, P, \xi)$.

Donner l'expression de dG en fonction de dT , dP , $d\xi$.

Préciser la signification thermodynamique des dérivées partielles de G dans cette expression.

2. Rappeler la définition de l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G$, ou celle de l'affinité chimique, A , pour une réaction chimique. Exprimer l'une ou l'autre de ces deux grandeurs en fonction des potentiels chimiques des constituants du système. Préciser l'unité de $\Delta_r G$.

3. Quelle est la condition d'évolution spontanée d'un système physico-chimique, en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur?

4. Quelle est la condition d'équilibre chimique du système? Etablir l'expression de la constante d'équilibre d'une réaction en fonction des potentiels chimiques standard et des activités de ses constituants.

On illustrera ce résultat en traitant deux exemples:

- l'autoprotolyse de l'eau,
- la dissociation d'un acide faible AH en solution aqueuse.

Pour chacun d'eux, on précisera minutieusement les conventions et les hypothèses adoptées.

IV. Isomérisation du (E)-but-2-ène en (Z)-but-2-ène en phase gazeuse.

On considère, à 298 K et sous une pression totale d'un bar, l'isomérisation du (E)-but-2-ène en (Z)-but-2-ène, que l'on conviendra de symboliser par l'équation-bilan $E = Z$.

1. En utilisant les données fournies en tête du problème, calculer la valeur de l'enthalpie libre standard, $\Delta_r G^\circ$, associée à cette réaction à 298 K.

2. On considère initialement un système constitué d'une mole de (E)-but-2-ène. On étudie la réaction d'isomérisation à 298 K.

Pour un avancement ξ donné de la réaction, exprimer les pressions partielles des deux gaz en fonction de ξ et de la température.

Donner l'expression de l'enthalpie libre du système, G , en fonction des potentiels chimiques standard $\mu^\circ(E)$ et $\mu^\circ(Z)$ des constituants et de l'avancement ξ .

3. Exprimer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ en fonction de $\Delta_r G^\circ$ et ξ . Calculer la valeur de l'avancement, $\xi_{\text{éq}}$, de la réaction lorsque l'équilibre chimique est réalisé.

4. Représenter l'allure de la fonction $Y = G - \mu^\circ(E)$ en fonction de ξ . Préciser les valeurs de la fonction Y et de $\Delta_r G$ pour $\xi = 0$ et $\xi = 1$. Pour un système correspondant à l'avancement ξ , indiquer sur le graphe la signification de la grandeur $\Delta_r G(\xi)$.

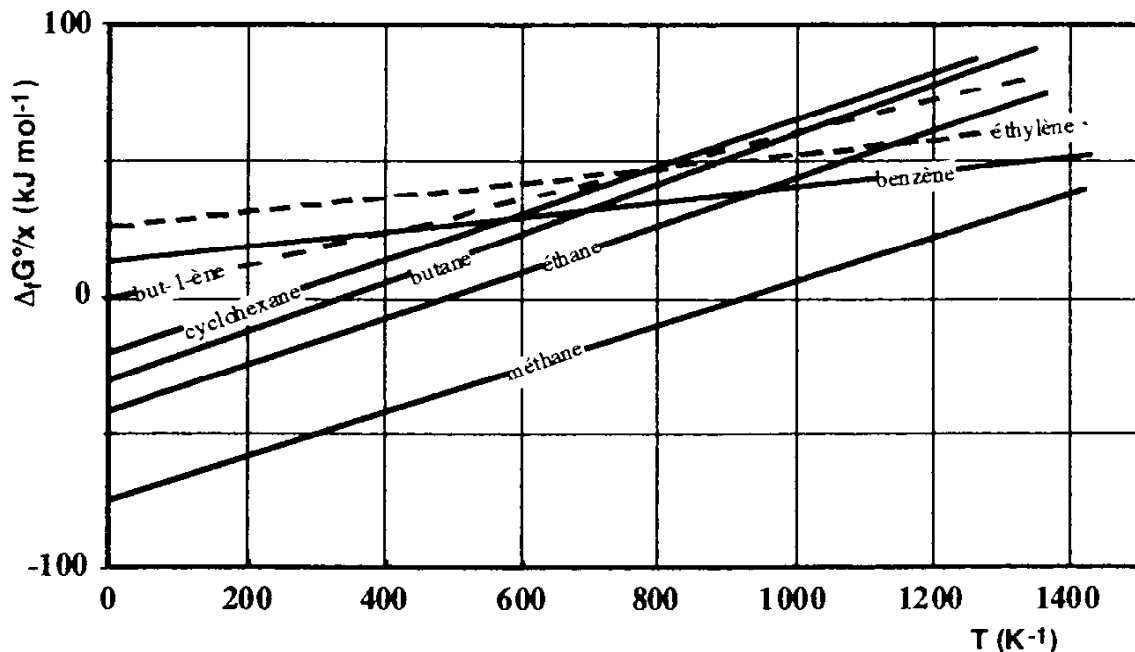
V. Étude thermodynamique de la stabilité des hydrocarbures.

On associe, à la réaction de formation d'un hydrocarbure gazeux de formule brute $C_x H_y$,

l'enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f H^\circ - T \Delta_f S^\circ$.

Les tables de données thermochimiques permettent de calculer les valeurs de ces grandeurs.

La figure, ci-dessous, représente les variations de l'enthalpie libre standard de formation de différents hydrocarbures, rapportée à un atome de carbone, $\frac{\Delta_f G^\circ}{x}$, en fonction de la température.

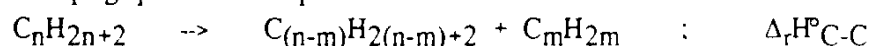


1. Écrire l'équation-bilan correspondant à la formation de l'hydrocarbure C_xH_y .
2. On constate, sur la figure ci-dessus, que les fonctions $\frac{\Delta_f G^\circ}{x} = f(T)$ sont représentées par des segments de droites. À quelles conditions, sur les autres fonctions thermodynamiques $\Delta_f S^\circ$ et $\Delta_f H^\circ$, cette propriété est-elle vérifiée ? Justifier succinctement les valeurs positives des pentes.
3. À 400 K, le cyclohexane est-il stable par rapport aux corps simples ? Que peut-on conclure quant à la cinétique de décomposition du cyclohexane ?
4. Aux hautes températures, quel est, d'un alcane ou d'un alcène de même chaîne carbonée, le composé le plus stable ? Dans quelle étape du raffinage, utilise-t-on cette propriété ?

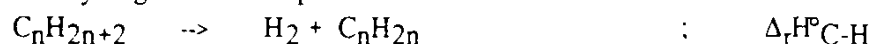
VI. Craquage des alcanes.

Deux réactions principales sont envisagées :

- craquage primaire ou rupture de liaisons C-C :



- déshydrogénation ou rupture de liaisons C-H :



1. Au moyen des valeurs des énergies de liaison fournies en tête du problème, calculer les valeurs des enthalpies standard de réaction $\Delta_r H^\circ_{C-C}$ et $\Delta_r H^\circ_{C-H}$. En supposant que, pour les deux réactions envisagées, les entropies standard de réaction sont du même ordre de grandeur, indiquer la réaction qui, d'un point de vue thermodynamique, sera favorisée ?

2. Quels sont les effets, sur ces réactions,
 - d'une augmentation de température ?
 - d'une augmentation de pression ?

Justifier les réponses.

En n'envisageant que l'aspect thermodynamique, discuter des conditions expérimentales à adopter selon les objectifs poursuivis.

3. Quel est l'alcène que l'on récupère majoritairement à la sortie d'un vapo-craqueur ? Quels sont les rôles de la vapeur d'eau dans cette opération de craquage ?

VII. Réformage des alcanes.

1. Quelles sont les coupes de distillation que l'on soumet au réformage ? Quel est le but recherché ?
2. La qualité d'un carburant est appréciée par son pouvoir antidétonant et mesurée par son indice d'octane. Définir l'indice d'octane d'un carburant.
3. On a longtemps utilisé comme additif le plomb tétraéthyle qui joue le rôle d'inhibiteur d'auto-inflammation. Pourquoi a-t-on limité son emploi ? Pourquoi ne peut-on pas l'utiliser quand la voiture est équipée d'un pot catalytique ? Citer un type de composé chimique utilisé en remplacement.
4. Le dosage du plomb dans une essence peut être réalisé en utilisant le protocole suivant :

Chauffer à reflux pendant 30 minutes, 50 cm³ d'essence et 50 cm³ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentré.

Après refroidissement, transférer le mélange dans une ampoule à décanter et conserver la phase aqueuse.

Sous une hotte, chauffer la phase aqueuse jusqu'à évaporation du solvant puis récupérer les cristaux blancs formés. Les dissoudre dans un peu d'eau.

Verser la solution obtenue dans une fiole jaugée de 100 cm^3 et ajuster le volume total à 100 cm^3 .

Prélever 10 cm^3 de la solution obtenue, et les verser dans 10 cm^3 d'une solution tampon de $\text{pH} = 4,7$.

Ajouter quelques gouttes d'orangé de xylénol et doser le mélange par une solution d'EDTA de concentration égale à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

- Que signifie l'expression "chauffer à reflux"? Faire un schéma précis du montage utilisé.
- Quel est le but de cette opération de chauffage à reflux?
- Que récupère-t-on dans la phase aqueuse?
Quelle est la formule chimique des cristaux blancs obtenus (on considérera que le métal est au degré d'oxydation II)?
- Proposer un schéma de montage pour réaliser l'opération d'évaporation du solvant et le justifier.
- Donner la formule chimique de l'EDTA. Quel type de dosage réalise-t-on avec ce composé?
- Quel est le rôle de l'orangé de xylénol ?
Sachant que l'équivalence dans ce dosage a été obtenue après avoir versé $9,7 \text{ cm}^3$ d'EDTA, calculer la masse de plomb contenue dans un litre d'essence.

DEUXIÈME PARTIE: L'OXIRANE ET L'ÉTHANEDIAL

Données:

Pour l'étude cinétique de l'hydrolyse de la chlorhydrine en oxirane (oxyde d'éthylène ou oxyde d'éthène):

Tableau 1: Étude de la réaction directe à 20°C
Dosage de l'hydroxyde de sodium à différents instants t.

t en seconde	0	300	900	1740	3420	9000
$10^2 [\text{OH}^-]$ en mol L^{-1}	12,50	10,60	8,18	6,12	4,18	2,00

Tableau 2: Valeur de k_1 à différentes températures.

température en $^\circ\text{C}$	0	10	20	30
$10^3 k_1$ en $\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$	0,31	1,31	18,10

I. Obtention de l'oxirane ou oxyde d'éthylène à partir de l'éthylène (ou éthène) par le procédé à la chlorhydrine.

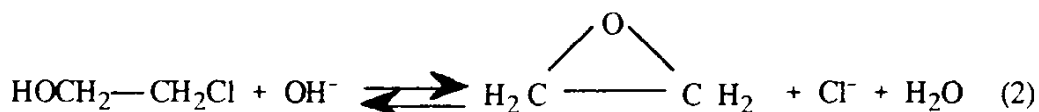
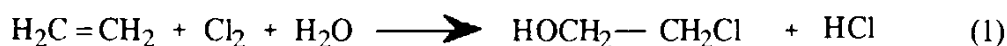
L'oxirane ou oxyde d'éthylène de formule



constitue un intermédiaire chimique de grande importance.

Le procédé de fabrication le plus utilisé actuellement est l'oxydation de l'éthylène par le dioxygène en présence d'oxyde d'argent.

Une des anciennes voies d'accès, encore exploitée pour fabriquer le 1,2-époxypropane ou oxyde de propylène, est le procédé dit "à la chlorhydrine". L'action du dichlore en présence d'eau sur l'éthylène conduit à la chlorhydrine, transformée en oxyde d'éthylène sous l'action d'une base forte suivant les équation-bilans suivantes:



1. Étude de la réaction (1).

a. Proposer un mécanisme pour la réaction (1) en précisant la nature électrophile ou nucléophile des réactifs.

b. Quel est le produit majoritairement obtenu lorsque l'on remplace l'éthylène par le propène ?

2. Étude cinétique de la réaction (2).

On peut étudier expérimentalement la cinétique de la seconde réaction (2) en dosant, à différents instants, l'hydroxyde de sodium présent dans le milieu réactionnel. La réaction (2) conduit à un équilibre chimique caractérisé par une constante K.

Les mesures cinétiques ont été rassemblées dans les tableaux présentés ci-dessus.

a. En partant d'oxyde d'éthylène et de chlorure de sodium en concentrations différentes dans le mélange, on peut constater qu'au bout d'un temps assez long, les concentrations des constituants dans le milieu réactionnel n'évoluent plus.

On détermine alors la valeur de la constante d'équilibre de la réaction (2) à 20°C. Celle-ci est égale à 3092 lorsque l'on exprime les concentrations des espèces en mol L⁻¹.

En convenant de noter k_1 la constante de vitesse relative à la formation de l'époxyde et k_{-1} la constante de vitesse de la réaction inverse, établir l'expression de la vitesse de formation de l'époxyde à l'instant t. On supposera pour cela que l'ordre partiel par rapport à chacune des espèces participant à la réaction est égal à 1, à l'exception de l'eau qui joue ici le rôle de solvant et pour laquelle l'ordre partiel sera pris égal à 0.

En déduire une relation entre k_1 , k_{-1} .

b. On mélange initialement la chlorhydrine et l'hydroxyde de sodium à des concentrations toutes deux égales à 0,125 mol L⁻¹ dans le milieu et on suit l'évolution de la concentration de l'hydroxyde de sodium au cours du temps à 20°C.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 1.

En considérant que l'équilibre est très déplacé vers la formation de l'oxyde d'éthylène, établir l'équation différentielle permettant de déterminer les variations de la concentration en époxyde au cours du temps.

Vérifier que les résultats expérimentaux confirment l'hypothèse formulée préalablement sur les ordres partiels.

Calculer les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .

c. L'expérience a été réalisée à plusieurs températures et le tableau 2 regroupe différentes valeurs de k_1 en fonction de T.

Expliquer comment ces données permettent d'accéder à la valeur de l'énergie d'activation de la réaction de formation de l'époxyde.

Déterminer cette valeur en considérant que l'énergie d'activation garde une valeur constante sur tout le domaine de température étudié.

II. Obtention et utilisation de l'éthane-1,2-diol ou éthylèneglycol.

1. Obtention de l'éthane-1,2-diol.

Le seul procédé industriellement exploité pour produire l'éthane-1,2-diol est l'hydratation de l'oxirane.

a. Cette réaction est souvent réalisée par catalyse acide. Ecrire l'équation-bilan correspondante, puis, proposer un mécanisme pour cette réaction.

b. On isole souvent des sous-produits comme le 1,5-dihydroxy-3-oxapentane résultant de l'addition d'une molécule d'éthane-1,2-diol sur une deuxième molécule d'oxirane.

Proposer un mécanisme pour cette réaction et donner la formule semi-développée du produit obtenu.

c. Comment peut-on envisager de préparer du 2-aminoéthan-1-ol à partir de l'oxirane ?

2. Utilisation de l'éthane-1,2-diol pour la fabrication du polytéréphtalate d'éthylèneglycol.

Le PTE ou polytéréphtalate d'éthylèneglycol est un des plus importants polyesters utilisés dans la fabrication de fibres, de films et de résines. Il provient de la réaction entre l'éthane-1,2-diol et l'acide benzène-1,4-dicarboxylique ou acide téréphtalique.

a. En disposant de toluène (méthylbenzène), d'éthylène et de tout produit minéral, proposer une suite de réactions permettant la synthèse de l'acide téréphtalique.

b. Une des étapes correspond à une substitution sur un noyau benzénique déjà substitué. Énoncer les règles de Holleman et justifier la régiosélectivité de la réaction dans le cas étudié.

c. Préciser le mécanisme de la réaction d'estérification, (représenter l'alcool et l'acide par des formules semi-développées simplifiées).

d. Écrire la formule semi-développée du motif du PTE.

III. Obtention et réactivité de l'éthanedial ou glyoxal.

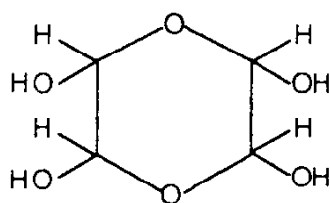
1. Obtention du glyoxal et de ses hydrates.

L'éthanedial ou glyoxal est le plus simple des dialdéhydes. Il peut être obtenu par oxydation de l'éthane-1,2-diol en solution aqueuse.

a. Écrire la formule semi-développée du glyoxal et montrer que cette molécule présente deux conformations planes particulières. Laquelle est la plus stable ? Justifier.

b. En solution aqueuse, il se forme l'hydrate de glyoxal. Ecrire sa formule semi-développée en considérant que chaque fonction carbonyle réagit. Sachant que le milieu est acide, proposer un mécanisme pour la formation de cet hydrate.

c. L'élimination d'eau entre deux molécules d'hydrate de glyoxal peut conduire à un dimère de formule:



Ce composé présente de nombreux stéréoisomères.

Représenter en perspective celui dont la conformation chaise est la plus stable et préciser pour chaque carbone asymétrique sa configuration absolue. Ce composé est-il chiral ?

2. Le glyoxal réagit avec les organomagnésiens et en particulier avec le bromure d'éthylmagnésium.

a. Écrire l'équation-bilan de la réaction entre un aldéhyde et le bromure d'éthylmagnésium suivie par une hydrolyse acide. Détailler les mécanismes.

b. L'analyse stéréochimique des produits obtenus, lors de la réaction entre le glyoxal et le bromure d'éthylmagnésium en excès suivie d'une hydrolyse, montre que le composé obtenu majoritairement est dédoublable en deux inverses optiques. Représenter l'un de ces deux énantiomères en projection de Newman.

Le résultat expérimental permet-il de conclure que les deux molécules d'organomagnésien attaquent le glyoxal de part et d'autre du plan de la molécule? Justifier brièvement la réponse.

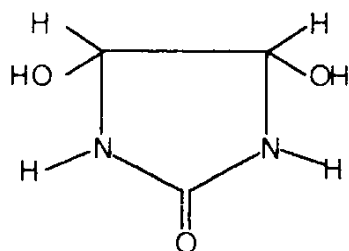
3. Réaction de Cannizzaro.

a. Écrire l'équation-bilan de la réaction dans le cas général. À quel type de réaction peut-on la rattacher?

b. Dans le cas du glyoxal, la réaction est intramoléculaire. Écrire la formule semi-développée du produit obtenu et proposer un mécanisme pour sa formation en milieu basique.

4. Action sur les composés azotés.

a. La condensation du glyoxal avec l'urée ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$) conduit à la 4,5-dihydroxyimidazolidin-2-one de formule:



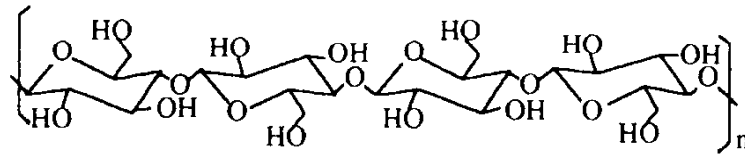
Proposer un mécanisme pour cette réaction.

b. En traitant une mole de ce composé par deux moles de méthanal, on obtient la 1,3-dihydroxyméthyl-4,5-dihydroxyimidazolidin-2-one ou DMDHEU, utilisée dans l'industrie textile pour rendre les tissus infroissables et irrétrécissables.

Montrer qu'*a priori*, dans cette molécule, deux sites de nature différente peuvent réagir avec le méthanal. Sachant que le produit obtenu comporte quatre fonctions alcool, écrire sa formule semi-développée et proposer un mécanisme pour la réaction.

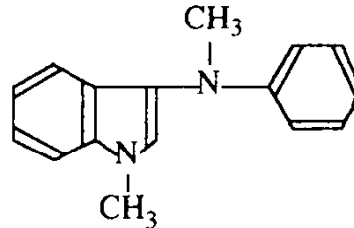
c. La DMDHEU est utilisée pour réticuler la cellulose. En quoi consiste l'opération de réticulation ?

Sachant que la cellulose a pour formule:



Préciser la nature des groupes chimiques pouvant intervenir dans la réticulation.

d. Proposer un mécanisme qui explique la formation, à partir de deux moles de N-méthylaniline et d'une mole de glyoxal, d'un 3-aminoindole dont la formule semi-développée est la suivante :



Pour l'étape de cyclisation, on pourra envisager une substitution électrophile sur un cycle benzénique.

TROISIÈME PARTIE: LE DIOXYDE DE SOUFRE

Données:

Les réactions sont réalisées à 298 K

Couples acido-basiques:

$$pK_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3 / \text{HSO}_3^-) = 2 \quad ; \quad pK_{a2}(\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}) = 7$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ est un acide fort pour sa première acidité} \quad ; \quad pK'_{a1}(\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}) = 1,9$$

$$pK''_{a1}(\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-) = 7 \quad ; \quad pK''_{a2}(\text{HS}^- / \text{S}^{2-}) = 12$$

$$pK'''_a(^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} / \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 9,2$$

Produit d'autoprotolyse de l'eau: $K_e = 10^{-14}$

Potentiels standard d'oxydoréduction:

$$E^\circ(\text{SO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{SO}_3) = 0,17 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) = 0,69 \text{ V}$$

$$\frac{R}{F} \ln = 0,060 \lg$$

	H	O	S
numéro atomique	1	8	16

I. Généralités sur la chimie du soufre.

Le gaz naturel et les produits pétroliers contiennent du soufre que l'on retrouve, directement ou après hydrodésulfuration, sous forme de sulfure d'hydrogène qu'il convient de piéger. Extrait par lavage dans une solution de 2-aminoéthanol-1-ol, le sulfure d'hydrogène est oxydé en soufre suivant le procédé Claus qui comporte deux étapes: oxydation en dioxyde de soufre par le dioxygène puis réaction entre le dioxyde de soufre et le sulfure d'hydrogène pour donner du soufre.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction entre le sulfure d'hydrogène et le 2-aminoéthanol-1-ol.
2. Indiquer les principales espèces sulfurées intervenant dans les différentes étapes de la synthèse industrielle de l'acide sulfurique, en précisant les degrés d'oxydation du soufre.
3. Donner la structure géométrique des oxydes et des acides de degrés IV et VI du soufre.
4. Écrire les équation-bilans des réactions du procédé Claus.
5. Quel est l'avantage (en dehors des aspects thermodynamiques) de la deuxième étape du procédé Claus?
6. La conversion du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre s'effectue par le procédé dit "de contact ou de double catalyse". Quel catalyseur utilise-t-on? Comment récupère-t-on le trioxyde de soufre formé?
7. Citer trois des principales utilisations industrielles de l'acide sulfurique.

II. Propriétés acido-basiques du dioxyde de soufre en solution.

Les fumées résiduaires qui sortent des raffineries contiennent encore du soufre malgré l'hydrodésulfuration opérée en amont. A l'issue des combustions, le soufre est sous forme de dioxyde de soufre qui constitue un des polluants atmosphériques. Parmi les différents procédés exploités pour piéger ce gaz, on peut citer le procédé Monsanto qui consiste à traiter les effluents contenant SO_2 avec une solution d'hydroxyde de sodium ou une solution ammoniacale, utilisant ainsi les propriétés acido-basiques des solutions de SO_2 .

1. Dosage potentiométrique d'une solution d'acide sulfureux par l'hydroxyde de sodium. On dose $10,0 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide sulfureux $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ par de l'hydroxyde de sodium $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Le dosage est suivi par pH-métrie.

a. Indiquer la nature et le rôle des électrodes utilisées.

b. Calculer le pH de la solution lorsque l'on a versé les volumes d'hydroxyde de sodium suivants :

$v = 0,0 \text{ cm}^3$	$v = 2,5 \text{ cm}^3$
$v = 5,0 \text{ cm}^3$	$v = 7,5 \text{ cm}^3$
$v = 10,0 \text{ cm}^3$	$v = 15,0 \text{ cm}^3$

Justifier les approximations éventuellement utilisées.

c. Donner l'allure de la courbe de dosage; (le tracé sur papier millimétré n'est pas demandé).

2. Dosage d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide sulfureux.

Le dosage de 20 cm³ d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide sulfureux a été réalisé par de l'hydroxyde de sodium de concentration égale à 0,10 mol L⁻¹. Il a été suivi par pH-métrie.

On met en évidence deux sauts de pH: le premier pour 13,0 cm³ et le second pour 20,0 cm³ d'hydroxyde de sodium versé.

En déduire les valeurs des concentrations en acide sulfurique et en acide sulfureux dans le mélange. Détailler la démarche suivie pour obtenir ces résultats.

3. Barbotage de dioxyde de soufre dans une solution d'hydroxyde de sodium.

Pour déterminer la quantité de dioxyde de soufre présent dans un mélange gazeux où les autres constituants n'ont pas de rôle acide, on fait barboter le gaz dans un litre de solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à 0,10 mol L⁻¹.

On détermine la variation du pH de la solution en fonction de la quantité de dioxyde de soufre introduit notée $n(\text{SO}_2)$.

Le volume de la solution est considéré comme restant constant au cours du dosage.

Les approximations utilisées dans la partie 2, pour calculer le pH des différentes solutions, seront reprises sans justification même si leur validité peut prêter à discussion.

a. Écrire les équation-bilans des réactions prépondérantes impliquées dans le dosage.

b. Donner l'allure de la courbe $\text{pH} = f[n(\text{SO}_2)]$ en précisant les coordonnées des points caractéristiques; (le tracé sur papier millimétré n'est pas demandé).

III. Propriétés oxydo-réductrices du dioxyde de soufre en solution.

1. Décrire une expérience présentée dans l'enseignement secondaire qui met en évidence le rôle réducteur d'une solution d'acide sulfureux.

Écrire l'équation-bilan de la réaction.

Le rôle réducteur de l'acide sulfureux est utilisé dans l'agro-alimentaire. Donner un exemple.

2. Modification de la courbe étudiée en II.3. par ajout d'eau oxygénée.

De l'eau oxygénée est ajoutée en excès à la solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à 0,10 mol L⁻¹ dans laquelle on fait barboter du dioxyde soufre.

a. Calculer le potentiel standard apparent du couple ($\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$) à $\text{pH} = 13$

b. Montrer qu'à $\text{pH} = 13$, l'ion sulfite peut réagir avec l'eau oxygénée. Écrire l'équation-bilan de la réaction. Calculer la valeur de la constante d'équilibre apparente à $\text{pH} = 13$.

c. Au début du dosage, écrire l'équation-bilan de la nouvelle réaction prépondérante. Donner l'allure de la courbe de dosage et la comparer à celle obtenue dans l'étude II.3.

SESSION DE 1995

**concours externe
de recrutement de professeurs certifiés
et concours d'accès à des listes d'aptitude (CAFEP)**

**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.

Tout ouvrage de référence et tout document sont interdits.

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

Ce problème traite du mouvement de balles dans le référentiel (T) lié à la Terre, supposé galiléen, dans une région de l'espace où le champ de pesanteur peut être considéré comme uniforme. L'axe Oz , lié à (T) et de vecteur unitaire directeur \vec{e}_z , étant supposé vertical ascendant, l'accélération de la pesanteur vaut $\vec{g} = -g \cdot \vec{e}_z$ avec $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

Les cinq questions sont très largement indépendantes les unes des autres.

1. Trajectoire d'une balle, les forces aérodynamiques étant négligées.

1.1.a. Énoncer le principe d'inertie.

1.1.b. Énoncer le théorème du centre d'inertie dans un référentiel galiléen.

Dans la suite, on désignera par Ox l'axe horizontal et par Oz l'axe vertical. Soit une balle assimilée à une sphère de rayon r et de masse m lancée à une vitesse $\vec{V}_0 (V_0, \alpha)$ à $t = 0$, en un point M_0 de coordonnées $x_0, z_0 (y_0 = 0)$. La vitesse \vec{V}_0 est dans le plan Oxz . On s'intéressera dans la suite de ce problème au mouvement du centre d'inertie de la balle et on négligera les forces de frottement dans l'air (voir fig. 1.1).

1.2. Établir les équations horaires du mouvement dans le référentiel orthonormé (T) d'origine O lié à la terre.

1.3. Établir l'équation de la trajectoire.

1.4. La balle est lancée, son centre étant en $M_0 (x_0, z_0)$. Soit M_1 l'endroit où se fait le premier rebond, c'est-à-dire le point de la trajectoire du centre de la balle de coordonnées $M_1 (x_1, 0)$, x_1 étant supposé supérieur à x_0 . On convient d'appeler « distance atteinte » la différence $d = x_1 - x_0$.

Exprimer d en fonction de z_0, V_0, α et g .

1.5. On donne des valeurs réellement observées de conditions initiales dans différents sports.

1.5.a. Calculer dans tous les cas la distance atteinte d .

On rappelle que ces distances sont calculées en négligeant les forces aérodynamiques.

<i>Tennis</i> :	– Cas d'un premier service	$V_0 = 58 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,	$\alpha = -7^\circ$,	$z_0 = 2,8 \text{ m}$
	– Cas d'un coup plat de fond de court	$V_0 = 30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,	$\alpha = 7^\circ$,	$z_0 = 1 \text{ m}$
<i>Golf</i> :	– Balle frappée avec un driver	$V_0 = 60 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,	$\alpha = 8^\circ$,	$z_0 = 0 \text{ m}$
	– Balle frappée avec un fer 5	$V_0 = 46 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,	$\alpha = 13^\circ$,	$z_0 = 0 \text{ m}$
<i>Football</i> :	– Cas d'un coup franc	$V_0 = 28,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,	$\alpha = 13^\circ$,	$z_0 = 0 \text{ m}$

Dans le cas du football où $z_0 = 0$, V_0 étant donnée, quel angle α faudrait-il choisir pour obtenir $d = 50 \text{ m}$? 100 m ? Quelle valeur maximale de d peut-on obtenir ?

<i>Tennis de table</i> :	Balle frappée en fond de table	$V_0 = 9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,	$\alpha = 10^\circ$,	$z_0 = 0,20 \text{ m}$
--------------------------	--------------------------------	---	-----------------------	------------------------

1.5.b. Quelles remarques vous suggèrent ces résultats au regard des dimensions des terrains de sport correspondants ?

Tennis	Longueur : 24 m
Golf	Longueur : 100 à 450 m selon les trous
Football	Longueur : environ 100 m
Tennis de table	Longueur : 2,74 m

2. Comment réceptionner une balle ou un ballon ou comment être au bon endroit au bon moment.

On étudie dans cette question l'information optique sur le mouvement d'un projectile arrivant droit sur l'œil.

2.1. Donner ce qu'on appelle les conditions de Gauss en optique géométrique. Quelles sont les principales conséquences de cette approximation ?

2.2. L'œil d'un observateur est assimilable (modèle de « l'œil réduit ») à une lentille mince convergente de centre optique O et d'axe Ox et à un plan (plan rétinien) où se forme l'image de l'objet observé (voir fig. 2.1).

Une balle de diamètre $D = 2R$ se dirige vers l'œil de l'observateur : le centre de la balle d'abscisse $x(t)$ se déplace le long de l'axe Ox d'un mouvement rectiligne uniforme. Bien qu'étant sphérique, la balle sera assimilée à un segment vertical de longueur D, perpendiculaire à l'axe optique et centré sur cet axe.

On convient de prendre pour origine des temps, $t = 0$, l'instant où la balle arrive sur l'œil de l'observateur $x(0) = 0$.

On note r le rayon de l'image de la balle sur la rétine et φ l'angle sous lequel l'observateur voit la balle.

Bien que la balle se déplace, son image se forme toujours sur la rétine. Expliquer pourquoi. Reproduire sommairement la figure 2.1 et construire l'image de la balle dans le plan rétinien.

2.3. Soit τ le temps nécessaire à la balle pour arriver sur l'œil. On note $\dot{r} = \frac{dr}{dt}$.

Montrer que $\tau = \frac{r}{\dot{r}}$.

2.4. Montrer que, les conditions de Gauss étant supposées vérifiées, on a également $\tau \approx \frac{\varphi}{\dot{\varphi}}$.

Des expériences ont montré que les hommes et certains animaux utilisaient cette information pour guider et contrôler leur approche d'une cible ou la capture d'une balle.

3. Comment réceptionner une balle ayant une trajectoire parabolique.

On étudie l'information optique fournie par l'image d'un projectile dans le champ de pesanteur.

Il s'agit du problème rencontré par un joueur de base-ball, de rugby, de football, de volley-ball, de basket-ball, etc., lorsque celui-ci veut réceptionner une balle ou un ballon qui lui arrive en face. Problème difficile dans la mesure où la balle apparaît se mouvoir sur un axe. Comment le réceptionneur peut-il prendre des informations qui le guident dans son déplacement pour être à l'endroit où la balle va atteindre le sol et au bon moment ?

3.1. On examinera tout d'abord comme cas limite celui où l'observateur se trouve au point de chute.

On prendra les notations de la figure 3.1. Au temps $t = 0$ la balle est lancée avec la vitesse \vec{V}_0 au point de coordonnées $x = 0$ et $z = 0$.

3.1.a. Soit θ l'angle formé par la droite joignant l'œil et le centre de la balle avec l'horizontale.

Montrer que $\tan(\theta)$ est alors une fonction linéaire du temps.

3.1.b. Si on considère l'image de la balle sur la rétine (on considère que cette image se forme dans un plan perpendiculaire à l'axe optique Ox), montrer que le déplacement de cette image dans le plan rétinien se fait selon un mouvement uniforme. Quelle est sa vitesse de déplacement ? On notera d la distance du centre optique du cristallin au plan rétinien.

3.2. Cas où l'observateur est à une distance x_1 du point de chute (voir fig. 3.2).

La balle atteint le sol au point d'abscisse D. Si x_1 est positif le joueur doit avancer, sinon il doit reculer.

Calculer la variable optique $\tan(\theta)$ dans les deux cas $x_1 < 0$ et $x_1 > 0$.

Tracer la courbe $\tan(\theta) = f(t)$ dans les deux cas suivants :

$x_1 = 15 \text{ m}$ et $x_1 = -15 \text{ m}$, avec $V_0 = 33 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et un angle de la vitesse au départ : $\alpha_0 = 50^\circ$.

3.3. Expliquer alors comment l'information donnée par le déplacement de l'image sur la rétine peut servir à contrôler l'action de se trouver au point de chute de la balle au bon moment.

4. **Mouvements dans le champ de pesanteur avec force aérodynamique opposée à la vitesse.**

On suppose que la force aérodynamique qui s'exerce sur une sphère vaut :

$$\vec{F} = -\frac{1}{2} C \rho \pi r^2 V^2 \frac{\vec{V}}{|\vec{V}|}.$$

Son intensité est donc de la forme : $F = A \cdot V^2$ si $A = \frac{1}{2} C \rho \pi r^2$.

- r est le rayon de la sphère ;
- \vec{V} est le vecteur vitesse du centre de la sphère ;
- $\rho = 1,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ est la masse volumique de l'air ;
- C est un coefficient dépendant de l'état de surface de la sphère.

Soit donc une balle assimilable à une sphère de rayon r et de masse m lancée à l'instant $t = 0$ en un point M_0 de coordonnées x_0 , $y_0 = 0$ et z_0 , avec la vitesse \vec{V}_0 , dans le champ de pesanteur \vec{g} et soumise à la force aérodynamique définie ci-dessus.

4.1. Quelle est la dimension du coefficient A ? Pourquoi, à votre avis, est-ce le carré de la vitesse qui intervient ?

4.2. On donne les caractéristiques suivantes pour les balles utilisées dans quelques sports :

Sport	Masse (g)	Diamètre (cm)	A (unités S.I.)
Football.....	433	22,2	$5,02 \times 10^{-3}$
Tennis.....	58	6,7	$0,853 \times 10^{-3}$
Golf.....	46	4,27	$0,368 \times 10^{-3}$
Tennis de table.....	2,5	3,78	$0,293 \times 10^{-3}$

Calculer le rapport de l'intensité de la force aérodynamique F qui s'exerce juste après le départ de la balle au poids de celle-ci dans les cas suivants :

Football.....	Coup franc	$V_0 = 30 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Tennis.....	Cas d'un premier service	$V_0 = 58 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Golf.....	Coup long de départ	$V_0 = 60 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Tennis de table.....	Balle frappée fort en fond de table	$V_0 = 20 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

4.3. Appliquer le théorème du centre d'inertie à la balle dans le repère $Oxyz$, Ox et Oy étant deux axes d'un plan horizontal et Oz l'axe vertical ascendant. Les équations obtenues sont-elles intégrables ?

4.4. On se place peu de temps après le lancer qui a donné au centre de la balle un vecteur vitesse \vec{V}_0 , horizontal et colinéaire à l'axe des x . Dans ces conditions, la variation d'altitude z reste faible et on supposera que la trajectoire du centre de la balle reste approximativement dans le plan horizontal.

4.4.a. Montrer que la trajectoire est l'axe des x .

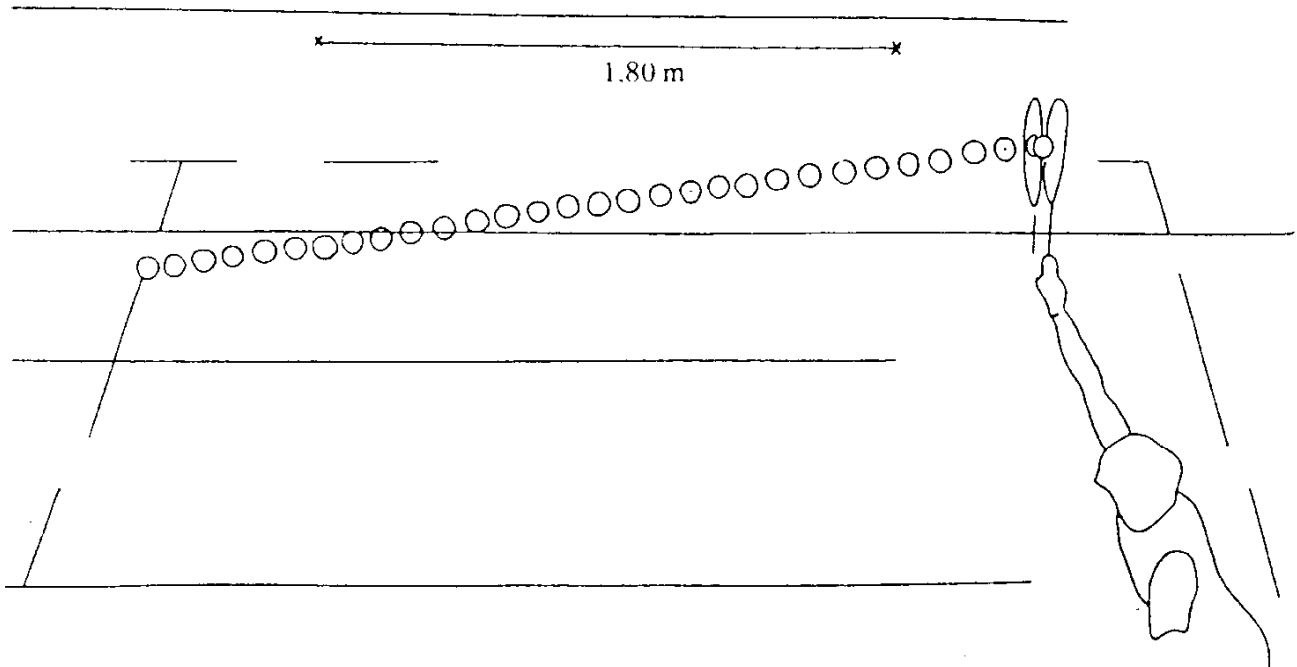
4.4.b. Déterminer l'équation horaire du mouvement $x(t)$ du centre de la balle sachant qu'à $t = 0$, $V = V_0$ et $x = 0$.

- 4.5. On suppose $\varepsilon = V_0 t \frac{A}{m} \ll 1$. Donner une expression parabolique approchée de $x(t)$. On pourra appliquer le théorème de Mac-Laurin : si ε est petit.

$$f(\varepsilon) \approx f(0) + \varepsilon \cdot f'(0) + \frac{\varepsilon^2}{2!} \cdot f''(0).$$

- 4.6. A partir de l'analyse du service de G. Moreton (document 1), déterminer Λ . On donne $V_0 = 48,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et l'intervalle de temps entre deux images : $\Delta t = 2 \text{ ms}$.

DOCUMENT 1



5. Étude de frappes de balles et de ballons.

Dans un modèle très simplifié, on considère le choc entre l'objet lanceur (raquette, club, ...) et la balle comme étant le choc de deux objets ponctuels : de plus, les vitesses des objets avant et après le choc sont supposées toutes colinéaires (certaines pouvant être nulles) et sont caractérisées par leur valeur algébrique.

La balle a une masse m , une vitesse v avant le choc et v' après le choc.

L'objet lanceur a une masse M , une vitesse V avant le choc, V' après le choc.

On appelle coefficient de restitution e le rapport changé de signe des vitesses relatives après et avant le choc :

$$e = - \frac{V' - v'}{V - v}.$$

- 5.1. Calculer les vitesses v' et V' après le choc en fonction de V , v , M , m et du coefficient e . Les exprimer en fonction de V , v , e et du rapport des deux masses $x = \frac{M}{m}$.

- 5.2. On se place dans le cas où la balle a une vitesse nulle avant le choc : $v = 0$.

Tracer les courbes $\frac{V'}{V}$ et $\frac{v'}{V}$ en fonction de $x = \frac{M}{m}$ dans les deux cas extrêmes $e = 1$ et $e = 0$.

Comment qualifier ces deux cas ? On prendra les échelles suivantes : 1 unité est représentée par 1 cm sur l'axe des abscisses et par 2 cm sur celui des ordonnées.

- 5.3. Situer sur ces courbes les différents sports caractérisés par leur rapport $\frac{M}{m}$ conformément aux données du tableau ci-dessous.

Sport	Masse de l'objet lanceur (g)	Masse de la balle (g)
Golf.....	200	46
Tennis.....	300	58
Tennis de table.....	100	2,5
Football.....	3 800	433

- 5.4. Quel résultat remarquable obtient-on lorsque $m = M$ (e restant égal à 1 et v à 0) ? Dans quelle pratique sportive peut-on observer ce phénomène ?

SECOND PROBLÈME

Avertissement.

Les parties 1 et 2 sont indépendantes. Il est nécessaire, pour traiter la partie 3 qui est une comparaison assez brève des résultats obtenus, d'avoir fait les questions précédentes.

Formulaire.

On donne :

1. Les valeurs numériques de la permittivité absolue du vide $\epsilon_0 = \frac{10^{-9}}{36 \pi}$ S.I. et de la perméabilité du vide $\mu_0 = 4 \pi \times 10^{-7}$ S.I.
2. Les formules d'analyse vectorielle en coordonnées cylindriques (voir fig. 1).

Soit un point M repéré par (r, θ, z) , le repère local étant $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$ orthonormé direct, $V(r, \theta, z)$ un champ scalaire et $\vec{A}(r, \theta, z)$ un champ vectoriel.

$$d\vec{M} = dr \vec{e}_r + r d\theta \vec{e}_\theta + dz \vec{e}_z$$

$$\overline{\text{grad}} V = \frac{\partial V}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{\partial V}{\partial z} \vec{e}_z$$

$$\overline{\text{rot}} \vec{A} = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial A_z}{\partial \theta} - \frac{\partial A_\theta}{\partial z} \right) \vec{e}_r + \left(\frac{\partial A_r}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial r} \right) \vec{e}_\theta + \left(\frac{A_\theta}{r} + \frac{\partial A_\theta}{\partial r} - \frac{\partial A_r}{r \partial \theta} \right) \vec{e}_z$$

$$\text{div } \vec{A} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r A_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial A_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

3. La formule d'analyse vectorielle générale pour le champ vectoriel \vec{A} :

$$\overline{\text{rot}} (\overline{\text{rot}} \vec{A}) = \overline{\text{grad}} (\text{div } \vec{A}) - \Delta \vec{A}$$

Le problème propose l'étude des analogies entre le champ électrostatique créé par un fil rectiligne chargé et le champ magnétostatique créé par un fil rectiligne parcouru par un courant électrique.

1. Electrostatique.1.1. *Préliminaires.*

- 1.1.1. Quelle est l'expression de la force coulombienne ou force électrostatique qu'exerce une charge source ponctuelle q_p placée en P sur une charge d'essai ponctuelle q placée en M ? On notera $\vec{PM} = r \vec{u}$, \vec{u} étant le vecteur unitaire orienté de P vers M et r le module du vecteur \vec{PM} , et on supposera que les deux charges sont placées dans le vide.
- 1.1.2. Préciser les unités des grandeurs utilisées.
- 1.1.3. En déduire l'expression du champ électrostatique $\vec{E}_p(M)$ créé en M par q_p .
- 1.1.4. Sachant qu'il n'y a pas d'autres charges sources que celle placée en P, rappeler sans démonstration l'expression du potentiel électrostatique $V_p(M)$ créé en M par q_p .
- 1.1.5. Vérifier la relation $dV = -\vec{E}_p(M) \cdot d\vec{M}$ obtenue quand on effectue un déplacement infinitésimal du point M.
- 1.1.6. Quelle autre relation existe-t-il entre $\vec{E}_p(M)$ et $V_p(M)$?

1.2. *Fil chargé* (voir fig. 2).

Soit un fil conducteur rectiligne \mathcal{F} très long, parallèle à l'axe Oz , cylindrique, de rayon a , portant une charge fixe positive répartie uniformément avec une densité surfacique Σ à laquelle on pourra pour simplifier associer une densité linéique $\lambda = \frac{\Sigma}{2\pi a}$: une petite tranche de fil comprise entre deux plans parallèles à xOy et distants de dz porte la charge $dq = \lambda dz$. Ce fil est placé dans l'air dont le comportement électrostatique est supposé identique à celui du vide. Soit M un point situé à la distance $r > a$ de l'axe du fil.

- 1.2.1. En utilisant le théorème de Gauss et les propriétés de symétrie de l'ensemble, déterminer la direction, le sens et l'intensité de $\vec{E}(M)$, champ électrostatique créé par le fil en M .
- 1.2.2. En déduire le potentiel électrostatique $V(M)$; la constante habituelle sera exprimée en fonction de V_0 potentiel en un point du fil.

1.3. *Ligne bifilaire* (voir fig. 3).

Une ligne bifilaire est constituée de deux fils analogues au précédent, parallèles à l'axe Oz et dont les axes sont distants de d supposée très grande devant a ($d \gg a$).

Ces deux fils \mathcal{F}_1 et \mathcal{F}_2 portent des charges dont les densités linéiques respectives sont λ et $-\lambda$.

Soient O_1 et O_2 les intersections des axes des deux fils avec le plan xOy .

On suppose que tous les points de la surface de \mathcal{F}_1 sont maintenus au potentiel V_0 supposé positif, ceux de la surface de \mathcal{F}_2 au potentiel $-V_0$.

Le milieu ambiant est l'air.

- 1.3.1. Exprimer le potentiel électrostatique $V(M)$ en un point M situé à la distance r_1 de l'axe de \mathcal{F}_1 et r_2 de l'axe de \mathcal{F}_2 en fonction de λ , ϵ_0 , r_1 et r_2 . On prendra soin de déterminer exactement, et non à une constante près, ce potentiel : pour cela, on étudiera $V(A_1)$ et $V(A_2)$, les points A_1 et A_2 étant indiqués à la figure 3.
- 1.3.2. Soit N un point de l'axe Oy que l'on repère par l'angle $\alpha = (\overline{O_1O_2}, \overline{O_1N})$.
 - 1.3.2.1. Déterminer $\overline{E(N)}$ en fonction de α , λ , ϵ_0 et d .
 - 1.3.2.2. *Application numérique* : que vaut $\vec{E}(O)$?
On donne $\lambda = 5 \times 10^{-10} \text{ C} \cdot \text{m}^{-1}$, $d = 50 \text{ cm}$ et $a = 2 \text{ mm}$.
 - 1.3.2.3. Montrer que le plan yOz est une surface équipotentielle. Quel est son potentiel ?
- 1.3.3. De façon purement qualitative, représenter dans le plan $z = 0$ l'allure vraisemblable des sections des surfaces équipotentielles à partir des données et des résultats 1.3.2. ainsi que les lignes de champ électrostatique que l'on orientera.
- 1.3.4. On désire exprimer C , capacité par unité de longueur de l'ensemble des deux fils.
 - 1.3.4.1. On peut admettre que les fils sont en influence totale. Par analogie avec un condensateur plan, définir C à partir de la densité linéique de charge λ portée par \mathcal{F}_1 et de la différence de potentiel entre les deux fils.
 - 1.3.4.2. Établir alors l'expression de C en fonction de ϵ_0 , d et a en supposant que $d \gg a$. On pourra pour cela utiliser les résultats obtenus au 1.3.1. Calculer numériquement C .
- 1.3.5. On cherche à relier d'une autre façon les grandeurs V_0 , ϵ_0 , d , a et λ .
 - 1.3.5.1. Exprimer le champ électrique total \vec{E} qui existe entre les deux fils, le long de l'axe $x'Ox$, pour $-\frac{d}{2} + a \leq x \leq \frac{d}{2} - a$.
 - 1.3.5.2. En utilisant les propriétés de la circulation du vecteur \vec{E} sur un trajet allant de A_1 à A_2 , retrouver l'expression de V_0 en fonction de ϵ_0 , d , a et λ .

1.3.6. On repère désormais le point M dans le plan $z = 0$ par ses coordonnées polaires (r, θ) (voir fig. 4).

On fait l'hypothèse que $r \gg d$.

1.3.6.1. Que devient dans ce cas l'expression du potentiel établie au 1.3.1. ? On pourra faire un développement limité de r_1 et r_2 en fonction de r et d .

1.3.6.2. Comment peut-on appeler le produit $d \cdot \lambda$ qui apparaît dans l'expression précédente ?

1.3.6.3. Que vaut $\vec{E}(M)$ dans la base $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$?

1.3.6.4. Quelle est l'allure des lignes de champ électrostatique toujours dans le cas où $r \gg d$?

1.3.7. En réalité, l'air ambiant ne peut pas, dans certaines conditions, être assimilé à un isolant parfait. On suppose qu'il peut alors être caractérisé par sa conductivité σ .

1.3.7.1. Qu'apparaît-il entre les deux conducteurs ?

1.3.7.2. La conductivité des deux fils étant bien supérieure à σ , on admet que la surface des deux fils reste une équipotentielle et que la répartition du potentiel dans l'espace reste identique à celle établie au 1.3.1.

Exprimer le vecteur densité de courant $\vec{j}_f(N)$ en un point N de l'axe Oy repéré comme au 1.3.2. par l'angle $\alpha = (\overline{O_1O_2}, \overline{O_1N})$.

1.3.7.3. Montrer que l'intensité I_f du courant de fuite par unité de longueur sur l'axe des deux

$$\text{fils vaut } I_f = \frac{\sigma \cdot \lambda}{\epsilon_0}.$$

1.3.7.4. Déterminer l'expression de la résistance de fuite R_f par unité de longueur. Calculer numériquement R_f pour $\sigma = 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

1.3.7.5. À partir des résultats précédents, établir une relation entre R_f , C_f , ϵ_0 et σ .

2. Magnétostatique.

2.1. Un fil.

On considère un fil rectiligne \mathcal{F} , conducteur, de rayon a , supposé très long et parcouru par un courant électrique de vecteur densité \vec{j} et d'intensité I . On suppose \vec{j} uniforme à l'intérieur du fil, parallèle à l'axe Oz et de même sens et constant dans le temps. La perméabilité des milieux considérés est μ_0 .

On considère un point M repéré dans l'espace par ses coordonnées cylindriques (r, θ, z) .

2.1.1. En utilisant le théorème d'Ampère et les propriétés de symétrie de l'ensemble, exprimer en fonction de μ_0 , I et r , dans la base $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$, le vecteur champ magnétique $\vec{B}(M)$ créé en M par le courant. On supposera $r > a$, donc M extérieur au fil.

2.1.2. Même question si $r < a$.

2.1.3. Que se passe-t-il en $r = a$?

2.1.4. Calculer $\overline{\text{rot } \vec{B}}$ dans les deux cas : $r > a$ et $r < a$. Conclure.

2.1.5. Justifier que l'on peut chercher dans les deux cas $r > a$ et $r < a$ le potentiel vecteur associé au champ magnétique $\vec{B}(M)$ sous la forme $\vec{A}(M) = A_z(r) \cdot \vec{e}_z$.

2.1.6. Exprimer $\vec{A}(M)$ dans la base $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$ dans les deux cas considérés en fonction de μ_0 , I , r , a et d'une constante fonction de \vec{A}_0 , valeur du potentiel vecteur en un point de la surface du fil.

2.1.7. Que vaut dans les deux cas $\text{div } \vec{A}$? Comment appelle-t-on traditionnellement la relation obtenue ?

2.2. Ligne bifilaire (voir fig. 5).

On considère la ligne bifilaire formée par deux fils \mathcal{F}_1 et \mathcal{F}_2 rectilignes, de même rayon a et dont les axes, parallèles à $z'z$ et symétriques par rapport à cet axe, sont distants de d supposée très grande devant a .

\mathcal{F}_1 est parcouru par le même courant que \mathcal{F} à la question précédente : vecteur densité \vec{j} constant dans le temps, uniforme à l'intérieur du fil, parallèle à l'axe Oz et de même sens ; l'intensité du courant vaut I .

\mathcal{F}_2 est parcouru par le courant de vecteur densité $-\vec{j}$.

2.2.1. Que vaut $\vec{A}(\text{O})$, potentiel vecteur au point O, centre du repère $Oxyz$?

2.2.2. Exprimer $\vec{A}(\text{M})$ dans la base $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$ en fonction de μ_0 , I , r_1 , r_2 et \vec{e}_z , M étant un point quelconque situé à l'extérieur des fils.

2.2.3. M étant repéré par ses coordonnées r et θ , on se place dans la situation $r \gg d$.

2.2.3.1. Montrer que $\vec{A}(\text{M}) = -\frac{\mu_0 I d \cos \theta}{2 \pi r} \vec{e}_z$.

2.2.3.2. En déduire $\vec{B}(\text{M})$ dans la base $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$.

2.2.3.3. Établir l'équation différentielle en r et θ des lignes de champ magnétique.

2.2.3.4. Donner l'allure de ces lignes de champ ; orienter les courbes obtenues.

3. Analogies.

Il apparaît des analogies entre le potentiel scalaire $V(\text{M})$ en électrostatique et le potentiel vecteur $\vec{A}(\text{M})$ en magnétostatique.

3.1. Rappeler les équations de Maxwell relatives à \vec{E} et \vec{B} .

3.2. À quoi ces équations se réduisent-elles en électrostatique et en magnétostatique ?

3.3. Quelle relation dite de Poisson ou de Laplace les grandeurs V et A_z vérifient-elles dans le cas de la distribution cylindrique rencontrée ? Par quelle transformation peut-on passer de V à A_z dans ce problème ?

FIGURES DU PREMIER PROBLÈME

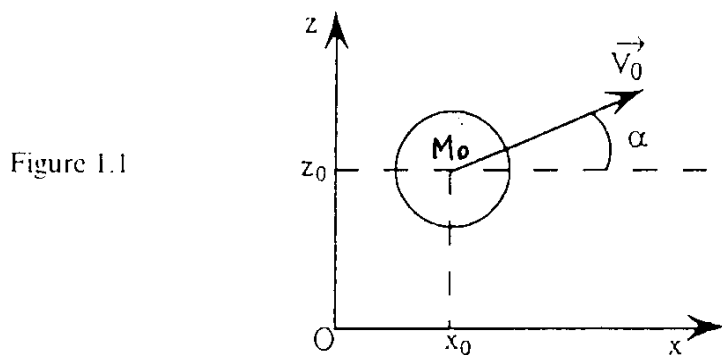


Figure 1.1

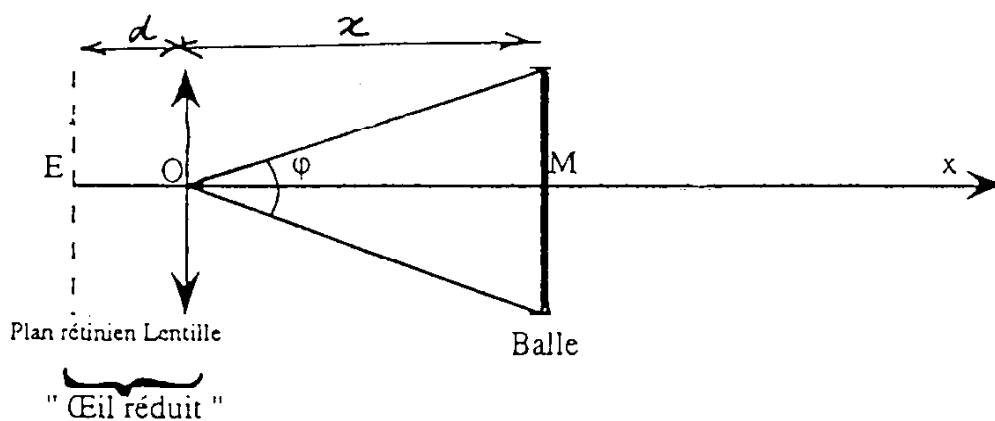


Figure 2.1

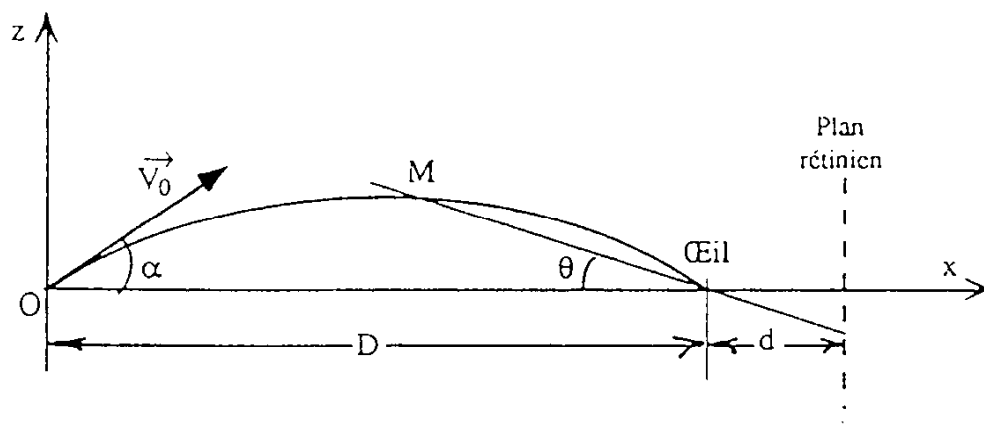


Figure 3.1

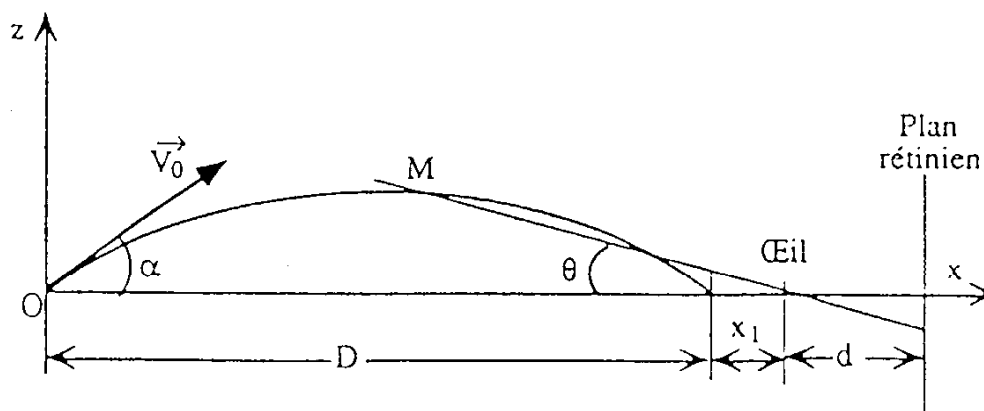


Figure 3.2

FIGURES DU SECOND PROBLÈME

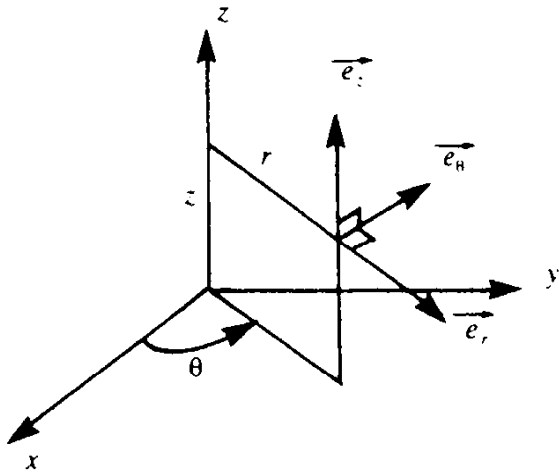


Figure 1

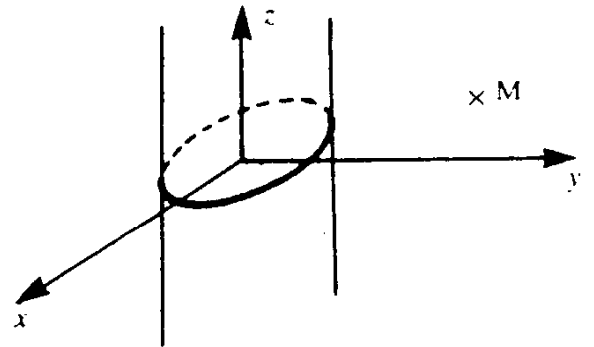


Figure 2

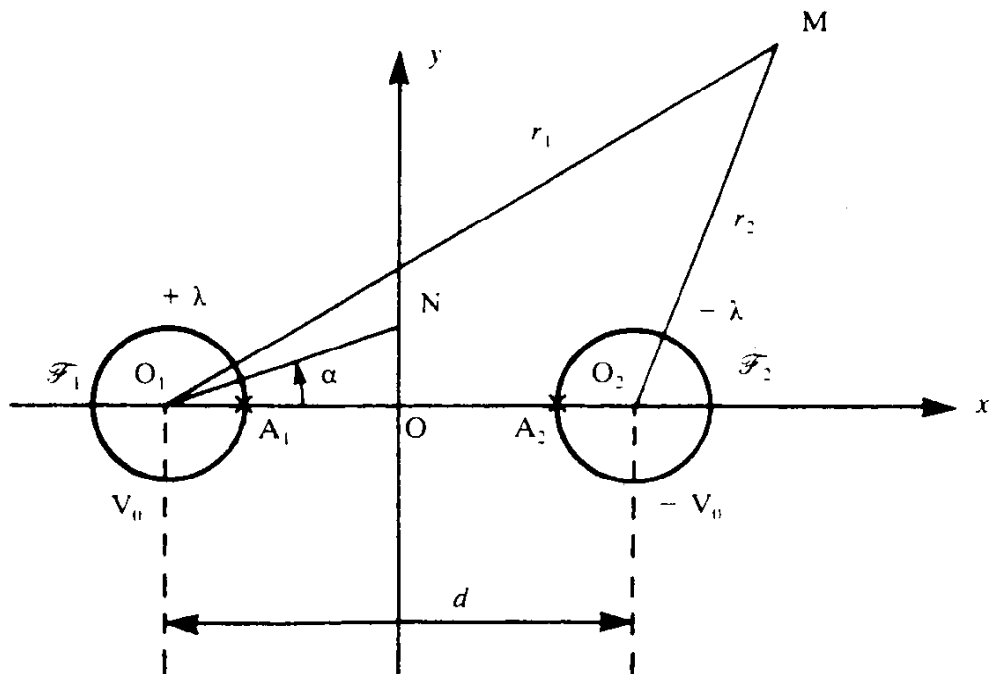


Figure 3

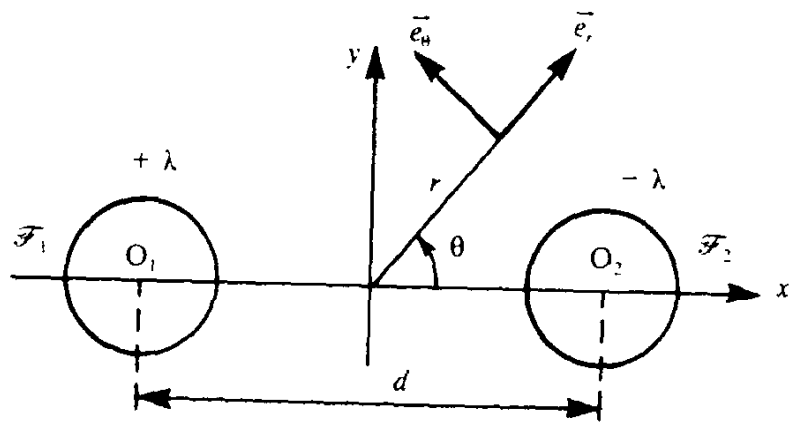


Figure 4

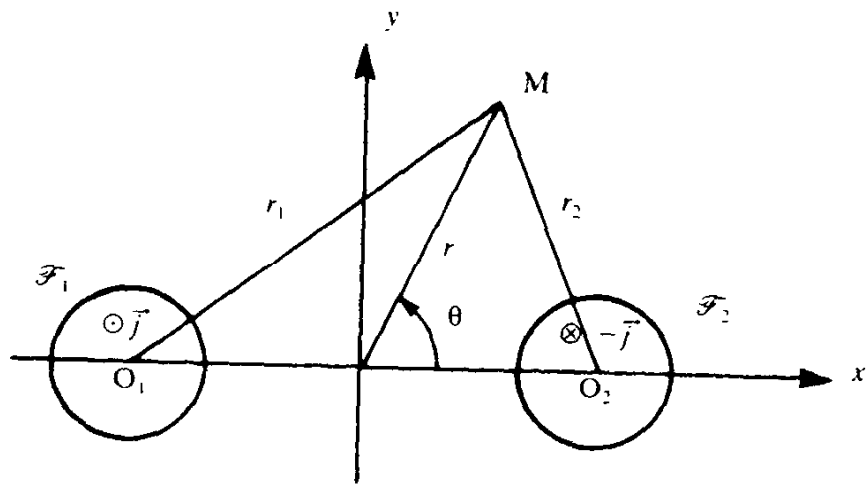


Figure 5

SESSION DE 1995

**concours externe
de recrutement de professeurs certifiés
et concours d'accès à des listes d'aptitude (CAFEP)**

**section : physique
et électricité appliquée**

composition d'électronique – électrotechnique 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.

Tout ouvrage de référence et tout document sont interdits.

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

Le problème est constitué de deux parties indépendantes l'une de l'autre. Il s'intéresse successivement :

- à l'étude générale d'une boucle à verrouillage de phase ;
- à l'étude structurelle d'un exemple de boucle à verrouillage de phase.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE GÉNÉRALE D'UNE BOUCLE À VERROUILLAGE DE PHASE

La figure 1 représente le schéma synoptique d'une boucle à verrouillage de phase. Ce système bouclé reçoit une tension d'entrée $v_e(t) = V_{e_m} \sin[\Omega_0 t + \varphi_e(t)]$ et délivre une tension de sortie $v_s(t) = V_{s_m} \cos[\Omega_0 t + \varphi_s(t)]$. La pulsation Ω_0 est constante, de même que les amplitudes.

Le rôle d'une boucle à verrouillage de phase est d'asservir la phase instantanée de la tension de sortie $v_s(t)$ à la phase instantanée de la tension d'entrée $v_e(t)$, ce qui revient ici à asservir $\varphi_s(t)$ à $\varphi_e(t)$.

Une boucle à verrouillage de phase comprend trois éléments :

1° Un comparateur de phase qui élabore une tension $v_d(t)$ proportionnelle à la différence $\varphi_d(t) = \varphi_e(t) - \varphi_s(t)$ appelée erreur de phase.

On a donc : $v_d(t) = k_d \varphi_d(t) = k_d [\varphi_e(t) - \varphi_s(t)]$.

2° Un oscillateur commandé en tension donnant la tension $v_i(t) = V_{s_m} \cos[\Omega_0 t + \varphi_s(t)]$, de pulsation instantanée $\Omega_s(t) = \Omega_0 + \frac{d\varphi_s(t)}{dt} = \Omega_0 + \omega_s(t)$.

Ω_0 est la pulsation centrale de l'oscillateur commandé en tension et la composante variable

$\omega_s(t) = \frac{d\varphi_s(t)}{dt}$ est proportionnelle à la tension $v_f(t)$ appliquée à son entrée.

On écrira $\omega_s(t) = \frac{d\varphi_s(t)}{dt} = k_0 v_f(t)$.

3° Un filtre passe-bas dont le rôle est de permettre au système bouclé d'obtenir les performances souhaitées (stabilité, précision, temps de réponse).

1. Étude du filtre.

Le schéma du filtre est donné à la figure 2. On se place en régime sinusoïdal.

1.1. Calculer la transmittance complexe $\underline{T}_f = \frac{V_f}{V_d}$ du filtre et l'exprimer en fonction de $\tau = R_2 C_1$ et $a = \frac{R_1 + R_2}{R_2}$.

1.2. Tracer le diagramme asymptotique de Bode de \underline{T}_f (gain et argument). On prendra $\tau = 0,4$ ms et $a = 13,8$.

Esquisser les courbes réelles. Donner les valeurs du gain et de l'argument pour $\omega_m = \frac{1}{\tau \cdot a}$.
Quel est ce type de filtre correcteur ?

2. Synthèse de la boucle à verrouillage de phase.

On considère le fonctionnement de la boucle comme linéaire pour de petites variations autour de la fréquence centrale $F_0 = \frac{\Omega_0}{2\pi}$. L'impédance de sortie du comparateur de phase est supposée négligeable et l'impédance d'entrée de l'oscillateur infinie.

On notera $\Phi_e(p)$, $\Phi_s(p)$, $\Phi_d(p)$, $V_d(p)$, $V_f(p)$, $\Omega_e(p)$, $\Omega_s(p)$, $F_e(p)$, $F_s(p)$ les transformées de Laplace respectives des grandeurs $\varphi_e(t)$, $\varphi_s(t)$, $\varphi_d(t)$, $v_d(t)$, $v_f(t)$, $\omega_e(t)$, $\omega_s(t)$, $f_e(t) = \frac{\omega_e(t)}{2\pi}$, $f_s(t) = \frac{\omega_s(t)}{2\pi}$.

2.1. Représenter le schéma-bloc de la boucle à verrouillage de phase, de grandeur d'entrée $\Phi_e(p)$ et de grandeur de sortie $\Phi_s(p)$, en faisant apparaître clairement les différentes grandeurs opérationnelles.

On déterminera les transmittances opérationnelles des différents blocs.

2.2. Donner le schéma-bloc à retour unitaire de la boucle à verrouillage de phase en prenant comme grandeur d'entrée $\Omega_e(p)$ et comme grandeur de sortie $\Omega_s(p)$.

Même question en prenant comme grandeur d'entrée la fréquence $F_e(p)$ et comme grandeur de sortie $F_s(p)$.

2.3. On considère le schéma-bloc tracé au 2.1. Déterminer l'expression de la transmittance en boucle ouverte

$T(p) = \frac{\Phi_s(p)}{\Phi_e(p)}$. On posera $T_0 = k_0 k_d$ avec $k_0 = 13\,100 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ et $k_d = 4,77 \text{ V} \cdot \text{rad}^{-1}$.

Dans les schémas-blocs du 2.2., quelle est l'expression de la transmittance en boucle ouverte ? Que peut-on conclure ?

2.4. Déterminer la transmittance en boucle fermée $H(p) = \frac{\Phi_s(p)}{\Phi_e(p)}$.

On précisera la pulsation propre ω_0 et le coefficient d'amortissement m du système bouclé et on calculera leur valeur numérique.

3. Stabilité.

- 3.1. Tracer le diagramme asymptotique de Bode de la transmittance en boucle ouverte \underline{T} (gain et argument). Esquisser les courbes réelles.
- 3.2. En déduire le diagramme de Black de \underline{T} (gain en fonction de l'argument en degré) et justifier que le système est stable en boucle fermée.
- 3.3. Définir la marge de phase m_φ du système. Indiquer m_φ sur le diagramme de Bode et sur le diagramme de Black.
- 3.4. Calculer la pulsation ω_φ telle que $|\underline{T}| = 1$ et en déduire m_φ .
La stabilité est-elle suffisante ?

4. Précision.

- 4.1. À partir du schéma-bloc exprimer $\Phi_d(p)$ en fonction de la grandeur d'entrée $\Phi_e(p)$ et de a , T_0 et τ .
- 4.2. À l'instant $t = 0$, on applique un échelon de phase à l'entrée, c'est-à-dire que l'on a $\varphi_e(t) = \Phi = \text{Constante}$ pour $t > 0$.
Déterminer l'erreur de position φ_{dp} .
Que peut-on dire des pulsations de $v_e(t)$ et $v_s(t)$ en régime permanent ?
- 4.3. À l'instant $t = 0$, on applique une rampe de phase (donc un échelon de pulsation). On posera $\varphi_e(t) = \Delta\omega \cdot t$ pour $t > 0$.
Déterminer l'erreur de trainage φ_{dT} .
Exprimer $\varphi_s(t)$ en régime permanent.
Que peut-on dire des pulsations de $v_e(t)$ et $v_s(t)$ en régime permanent ?

5. Réponse indicielle.

L'étude de la réponse indicielle va permettre de préciser le régime transitoire du système.

- 5.1. On applique donc de nouveau un échelon de phase $\varphi_e(t) = \Phi$ pour $t > 0$.
On précise de plus que $\varphi_s(0^+) = 0$.

Montrer que $\frac{d\varphi_s}{dt}(0^+) = \tau\omega_0^2\Phi$.

- 5.2. Écrire l'équation différentielle reliant $\varphi_s(t)$ et $\varphi_e(t)$ en fonction de m , ω_0 et τ .
- 5.3. Déterminer $\varphi_s(t)$. Justifier l'allure de sa courbe représentative donnée à la figure 3.
- 5.4. Définir le temps de montée t_m ainsi que le temps de réponse à 5 % t_r .
À l'aide de la courbe de la figure 3, déterminer les valeurs numériques de t_m et de t_r .
Quelle est la valeur du dépassement relatif D ?
La valeur du coefficient d'amortissement m est-elle bien choisie ?

6. Plage de verrouillage.

C'est la plage de fréquence $2f_1$ autour de la fréquence centrale F_0 dans laquelle la boucle à verrouillage de phase reste verrouillée.

- 6.1. Donner le schéma-bloc de la boucle à verrouillage de phase ayant la fréquence $F_c(p)$ comme grandeur d'entrée et $\Phi_d(p)$ comme grandeur de sortie.

6.2. Pour déterminer la plage de verrouillage, on applique à l'entrée un échelon de fréquence de hauteur f_L .

Calculer la limite de $\varphi_d(t)$ lorsque $t \rightarrow \infty$.

En déduire la plage de verrouillage en supposant le déphasage φ_d limité à $\frac{\pi}{2}$.

7. Plage de capture.

C'est la plage de fréquence $2f_C$ autour de la fréquence centrale F_0 dans laquelle la boucle à verrouillage de phase se verrouille.

On considère une boucle non verrouillée. La fréquence de la tension de sortie $v_s(t)$ est donc F_0 . La tension d'entrée $v_e(t)$ a une fréquence très inférieure à F_0 .

On applique à l'entrée du système un échelon de fréquence permettant la capture.

7.1. Expliquer succinctement le phénomène de capture.

7.2. À l'aide du schéma-bloc, donner la relation existant entre $F_s(p)$ et $V_d(p)$.

7.3. On admet que la tension $v_d(t)$ est sinusoïdale et que la limite de la capture correspond à :

$$V_{d\max} = k_d \frac{\pi}{2}.$$

Calculer la plage de capture $2f_C$ et l'exprimer en fonction de la plage de verrouillage $2f_L$ et a . (On supposera $\omega_C^2 \tau^2 \gg 1$).

SECONDE PARTIE

ÉTUDE STRUCTURELLE D'UN EXEMPLE DE BOUCLE À VERROUILLAGE DE PHASE

Dans cette partie on se propose d'étudier une boucle à verrouillage de phase fonctionnant selon les principes développés dans la première partie. La seule différence est que les tensions $v_e(t)$ et $v_s(t)$ sont des signaux carrés variant entre 0 et $+V_{DD}$.

Le schéma de la figure 4 représente cette boucle à verrouillage de phase.

1. Étude du comparateur de phase.

Il utilise une porte logique « ou exclusif ». On associe l'état logique bas ou « 0 » au niveau de tension inférieur (0 V) et l'état logique haut ou « 1 » au niveau de tension supérieur ($+V_{DD}$).

1.1. Donner la table de vérité de la porte logique.

1.2. Les tensions $v_e(t)$ et $v_s(t)$ appliquées à l'entrée de la porte logique sont dessinées à la figure 5.

On pose $\tau_D = \frac{\varphi_0}{2\pi} T$ avec $\varphi_D = \varphi_E - \varphi_S$ (déphasage entre $v_e(t)$ et $v_s(t)$).

1.2.1. Représenter la tension $v_d(t)$.

1.2.2. Calculer la valeur moyenne $V_{d\text{moy}}$ de $v_d(t)$ en fonction de φ_D lorsque l'on a $0 < \varphi_D < \pi$.

1.3. Tracer la courbe donnant $V_{d\text{moy}}$ en fonction de φ_D pour $-\pi < \varphi_D < +\pi$.

1.4. En déduire les deux valeurs possibles pour $k_J = \frac{\Delta V_{d\text{moy}}}{\Delta \varphi_D}$ avec $V_{DD} = 15 \text{ V}$.

2. Étude de l'oscillateur commandé en tension.

Les amplificateurs opérationnels utilisés sont supposés idéaux. Leur caractéristique de transfert est donnée à la figure 6.

L'oscillateur comprend un comparateur à hystérésis associé à un intégrateur que l'on va tout d'abord étudier séparément.

2.1. Étude du comparateur à hystérésis.

On considère donc le montage de tension d'entrée v_i et de tension de sortie v_s .

2.1.1. Quelle serait la valeur de v_s si on appliquait à l'entrée $v_i = 0$?

2.1.2. On fait croître v_i de 0 à V_{DD} , puis on fait décroître v_i de V_{DD} à 0. Indiquer l'évolution de v_s en fonction des variations de v_i .

2.1.3. Tracer dans ces conditions la courbe donnant v_s en fonction de v_i .

2.2. Étude de l'intégrateur.

On considère ensuite le montage de tension d'entrée v_i et de tension de sortie v_s .

On suppose que v_i est une tension constante.

Le transistor MOS est équivalent à un circuit ouvert lorsque $v_s = 0$ et à un court-circuit pour $v_s = V_{DD}$.

2.2.1. Calculer i_i en fonction de v_i .

2.2.2. Calculer la valeur de i_c en fonction de v_i dans les deux cas suivants : $v_s = 0$ et $v_s = V_{DD}$.

2.2.3. Établir l'équation différentielle reliant v_i et v_s dans ces deux mêmes cas.

2.3. Étude de l'ensemble.

L'intégrateur et le comparateur à hystérésis sont maintenant associés.

2.3.1. On suppose qu'à $t = 0$, le condensateur C est déchargé et d'autre part que l'on a $v_s = V_{DD}$.

Exprimer dans ces conditions la valeur initiale V_{i0} de v_i en fonction de v_i toujours supposé constant.

Déterminer l'expression de $v_i(t)$ pour $t \geq 0$.

2.3.2. Calculer l'instant t_1 où le montage bascule.

Préciser les valeurs de v_i et v_s juste après le basculement.

Quelle est la valeur numérique de t_1 si l'on donne $v_i = \frac{V_{DD}}{2}$?

2.3.3. Déterminer la nouvelle expression $v_i(t')$ avec $t' = t - t_1 \geq 0$.

Calculer l'instant t'_2 où le montage bascule de nouveau et montrer que l'on obtient ensuite des signaux périodiques pour $v_i(t)$ et $v_s(t)$.

Représenter $v_i(t)$ et $v_s(t)$.

2.3.4. Déterminez la fréquence F_s des oscillations.

Quelle est la valeur numérique de F_s avec les valeurs de R, C et v_i précédentes ?

3. Étude du filtre.

Le filtre passe-bas est chargé par la résistance d'entrée R_e de l'intégrateur.

3.1. Calculer R_e en fonction de R et donner sa valeur numérique.

3.2. Calculer la transmittance complexe $\underline{T}_f = \frac{V_f}{V_d}$ du filtre chargé par R_e et la mettre sous la forme : $\underline{T}_f = k \frac{1 + j\omega\tau}{1 + aj\omega\tau}$.

Expliciter k , a , τ et donner leur valeur numérique.

3.3. Tracer le diagramme asymptotique de Bode de \underline{T}_f en fonction de la fréquence.
Esquisser les courbes réelles.

4. Étude du fonctionnement normal de la boucle à verrouillage de phase.

Tous les éléments sont associés conformément au schéma d'ensemble qui est donné à la figure 4.

4.1. On suppose tout d'abord que le comparateur de phase présente en sortie la tension $v_d(t)$ donnée

à la figure 7 de fréquence $F_d = \frac{1}{T_d} = 2F_0$ avec $F_0 = 15,7$ kHz.

Le rapport cyclique est donc dans ce cas $\alpha = 0,5$.

Montrer que le développement en série de Fourier de $v_d(t)$ peut, en se limitant au troisième harmonique, s'écrire :

$$v_d(t) \approx V_{\text{dmoy}} + V_{d1} \sin \Omega_d t + V_{d3} \sin 3\Omega_d t \text{ avec } \Omega_d = 2\pi F_d.$$

4.2. Calculer V_{dmoy} , V_{d1} , et V_{d3} .

4.3. Pour $v_f(t)$, on appelle V_{fmoy} sa valeur moyenne, V_{f1} et V_{f3} les amplitudes du fondamental et de l'harmonique 3.

En s'aidant du diagramme de Bode étudié précédemment, déterminer V_{fmoy} , V_{f1} et V_{f3} en fonction de V_{DD} , k et a .

4.4. Calculer les rapports $\frac{V_{f1}}{V_{\text{fmoy}}}$ et $\frac{V_{f3}}{V_{\text{fmoy}}}$.

Faire l'application numérique avec $k = 0,71$ et $a = 13,8$.

En conclure que les ondulations de $v_f(t)$ peuvent être négligées et que l'on a donc $v_f(t) \approx V_{\text{fmoy}}$.

4.5. Exprimer la fréquence F_s de l'oscillateur commandé en tension en fonction de R , C , k et V_{dmoy} .

4.6. Tracer la courbe donnant F_s en fonction de V_{dmoy} .

Calculer $k'_0 = \frac{\Delta F_s}{\Delta V_{\text{dmoy}}}$ et $k_0 = \frac{\Delta \Omega_s}{\Delta V_{\text{dmoy}}}$ ainsi que leur valeur numérique.

4.7. Quelle est la valeur de k_d calculée à la question 1.4. à retenir ? Que peut-on dire de v_s par rapport à v_c ?

4.8. Calculer et représenter la fréquence F_s en fonction de $\varphi_D = \varphi_E - \varphi_s$.

Donner les valeurs numériques de F_s pour $\varphi_D = \frac{\pi}{2}$ et $\varphi_D = \pi$.

4.9. Montrer qu'en l'absence du signal d'entrée ($v_c = 0$) la boucle oscille librement.

Calculer la fréquence de cette oscillation et conclure.

5. Étude du verrouillage sur un harmonique.

5.1. La fréquence de la tension de sortie $v_s(t)$ est F_s et on suppose que la tension d'entrée a une fréquence $F_E = 3F_s$, conformément à la figure 8.

$$\text{On a } \tau_D = \frac{\varphi_D}{2\pi} T_s \text{ avec } \varphi_D = \varphi_E - \varphi_s \text{ et } T_s = \frac{1}{F_s}$$

5.1.1. Représenter dans ces conditions $v_d(t)$.

5.1.2. Calculer la valeur moyenne V_{dmoy} de $v_d(t)$ en fonction de φ_D .

Montrer que la valeur maximale de φ_D est $\frac{\pi}{3}$.

5.2. Dans le cas où $F_E = 5F_s$, représenter $v_d(t)$ et calculer sa valeur moyenne V_{dmoy} en fonction de φ_D .
Quelle est la valeur maximale de φ_D ?

5.3. Généraliser dans le cas où F_E est impair, c'est-à-dire $F_E = (2n + 1)F_s$.

5.4. Dans quelle plage de fréquence de F_E peut-on avoir $F_E = (2n + 1)F_s$?

Faire l'application numérique dans le cas de l'harmonique 3 et dans le cas de l'harmonique 5.

5.5. Montrer, en prenant un exemple, que si $F_E = 2nF_s$ (harmonique pair) la valeur moyenne V_{dmoy} de $v_d(t)$ est indépendante de φ_D .

5.6. Le verrouillage sur un harmonique présente généralement peu d'intérêt. Pourquoi ?

Proposer une solution permettant de l'éviter.

SECOND PROBLÈME

L'étude proposée traite du fonctionnement d'un transformateur de distribution puis de sa mise en parallèle avec un deuxième transformateur pour faire face à une augmentation de la puissance. Enfin, le comportement d'un de ces transformateurs est étudié dans le cas d'un court-circuit accidentel entre une phase et le neutre.

Les trois parties A, B et C sont totalement indépendantes

A. ÉTUDE DU PREMIER TRANSFORMATEUR T

Un transformateur triphasé de distribution noté T porte sur sa plaque signalétique les indications nominales suivantes :

$$S = 250 \text{ kVA} \quad 20\,000 \text{ V}/400 \text{ V} \quad 50 \text{ Hz} \quad D_{yn} 11$$

couplage triangle au primaire, étoile avec neutre sorti au secondaire

Le circuit magnétique est formé de trois noyaux coplanaires, la section nette par noyau est de 260 cm^2 et l'induction maximale B_m vaut 1,7 tesla.

Les essais effectués sur T ont donné les résultats suivants :

- **Essai à vide :**

$$U_1 = 20 \text{ kV}; \quad U_{20} = 410 \text{ V}; \quad P_0 = 600 \text{ W}; \quad Q_0 = 5\,210 \text{ var}$$

où U_1 , U_{20} , P_0 et Q_0 désignent respectivement les tensions au primaire et au secondaire, les puissances active et réactive absorbées.

- **Essai en court-circuit sous une tension primaire réduite $U_{1cc} = 600 \text{ V}$.**

$$P_{cc} = 1,83 \text{ kW} \quad I_2 = 0,75 I_{2nom}$$

On adopte le schéma monophasé de la figure 1 comme modèle équivalent à T.

- 1.1. Calculer la valeur I_0 du courant en ligne à vide en précisant les hypothèses qu'il est nécessaire de faire.
- 1.2. Calculer le facteur de puissance à vide $\cos\varphi_0$.
Tracer le diagramme vectoriel des tensions et courants, puis interpréter φ_0 .
- 1.3. Déterminer les éléments R_0 et X_0 du schéma équivalent.
- 1.4. Si l'on plaçait un ampèremètre dans chacun des fils de ligne alimentant le primaire T, pourquoi n'indiquerait-il pas I_0 ?
- 1.5. Les tôles utilisées sont à cristaux orientés de qualité 0,35 W.
On rappelle que la qualité d'une tôle est l'ensemble des pertes dans le fer pour une masse de 1 kg lorsqu'elle est soumise à une induction de 1 tesla.
 - 1.5.1. Quel est l'intérêt des tôles à cristaux orientés ?
 - 1.5.2. On fait l'hypothèse que les pertes dans le fer sont proportionnelles au carré de l'induction maximale B_m . Justifier cette hypothèse.
 - 1.5.3. Quelle est la masse approximative du circuit magnétique ?

- 2.1. Calculer les nombres de spires N_1 au primaire et N_2 au secondaire.
- 2.2. Exprimer le rapport de transformation du transformateur.
 - 2.2.1. À partir des valeurs de U_1 et U_{20} .
 - 2.2.2. À partir des valeurs de N_1 et N_2 .
- 2.3. Que signifie l'indication $D_{yn} 11$?
 - 2.3.1. Tracer un diagramme vectoriel représentant les tensions primaire et secondaire.
 - 2.3.2. Justifier la signification du 11.
- 2.4. Calculer la valeur efficace des courants nominaux en ligne au primaire puis vérifier que celle du courant nominal au secondaire est $I_{2n} = 352$ A.
- 3.1. Rappeler les hypothèses nécessaires à l'établissement du schéma équivalent proposé à la figure 1.
 - 3.1.1. Quelle est la signification de chacun des éléments qui y figurent ?
 - 3.1.2. Calculer la valeur de ces éléments.
- 3.2. Représenter le diagramme de Fresnel des tensions secondaires en faisant apparaître la chute de tension secondaire.
 - 3.2.1. Démontrer en la justifiant, l'expression simplifiée de cette chute de tension.
 - 3.2.2. Calculer cette chute de tension pour le transformateur T lorsqu'il débite un courant dont l'intensité est I_{2nom} sur un récepteur inductif dont le facteur de puissance est $\cos \varphi_2 = 0,8$.
On adoptera les valeurs suivantes pour les éléments du modèle équivalent :

$$R_s = 8,75 \text{ m}\Omega ; \quad X_s = 25,4 \text{ m}\Omega$$
 - 3.2.3. Vérifier que le $\cos \varphi_{2nom}$ est approximativement égal à 0,95.
 - 3.2.4. Calculer le rendement pour le fonctionnement nominal.
- 3.3. Pour quelle intensité I_{2max} au secondaire le rendement serait-il maximal, à $\cos \varphi_2$ fixé ?
Calculer ce rendement pour $\cos \varphi_2 = \cos \varphi_{2nom}$.

B. ÉTUDE DE LA MISE EN PARALLÈLE DU TRANSFORMATEUR ÉTUDIÉ PRÉCÉDEMMENT ET D'UN DEUXIÈME TRANSFORMATEUR NOTÉ T'

Ce transformateur T' à prises multiples au primaire a les caractéristiques suivantes :

$$100 \text{ kVA} \quad 20 \text{ 500 V} \quad 20 \text{ 000 V} \quad 19 \text{ 500 V/400 V} \quad Y_{zsn} 11$$

couplage étoile au primaire, zig-zag avec neutre sorti au secondaire

Son schéma équivalent semblable à celui de T est caractérisé par :

$$R'_s = 36 \text{ m}\Omega ; \quad X'_s = 60 \text{ m}\Omega ; \quad R'_0 = 8 \text{ k}\Omega ; \quad X'_0 = 88 \text{ k}\Omega$$

Ces valeurs seront considérées comme constantes quelle que soit la prise utilisée au primaire.

Le rapport de transformation de T' vaut 0,0205 pour la tension primaire 20 kV.

4.1. (Cette question est indépendante des autres).

- 4.1.1. Le secondaire de T' étant câblé selon le schéma normalisé de la figure 2, construire le diagramme des tensions primaires et secondaires.
- 4.1.2. Justifier l'écriture $Y_{zn} 11$.
- 4.1.3. Vérifier que le rapport de transformation de T' a pour expression :

$$\frac{N'_2}{N'_1} \frac{\sqrt{3}}{2}$$

où N'_1 est le nombre de spires d'un enroulement primaire et $\frac{N'_2}{2}$ le nombre de spires d'un demi-enroulement secondaire.

4.2. On veut connecter les deux transformateurs T et T' en parallèle sur le réseau 20 kV.

- 4.2.1. Faire un schéma de l'installation.
- 4.2.2. Quelles sont les conditions à respecter pour cette mise en parallèle, les deux transformateurs étant à vide ?
- 4.2.3. Compte tenu des couplages respectifs de T et T' , justifier que les transformateurs peuvent être connectés en parallèle si l'on alimente au primaire T' sur la prise 20 kV.
- 4.2.4. Dessiner alors le schéma monophasé de l'ensemble des transformateurs T et T' couplés en parallèle.
- 4.2.5. Montrer que si par erreur T' était alimenté au primaire sur la prise 19 500 V, il apparaîtrait un courant de circulation au secondaire. Le calculer.

5.1. On étudie maintenant l'ensemble des deux transformateurs couplés en parallèle qui alimentent une charge commune. T' est alimenté « normalement » sur la prise 20 kV au primaire. On note I_{2c} la valeur efficace du courant dans la charge, I_2 et I'_2 la valeur efficace des courants au secondaire, respectivement de T et T' .

- 5.1.1. Exprimer le rapport $\frac{I_2}{I'_2}$ en fonction des éléments des modèles monophasés équivalents de T et T' . Le calculer.
- 5.1.2. Exprimer le courant dans la charge en fonction des courants aux secondaires de T et T' .
- 5.1.3. Construire le diagramme vectoriel des intensités, en déduire l'expression de I_{2c} en fonction de I_2 et I'_2 .
- 5.1.4. À quelle condition, non vérifiée par T et T' , l'expression précédente est-elle optimisée pour I_{2c} fixé ?

5.2. La charge commune varie.

- 5.2.1. Montrer que, lorsque le courant dans la charge augmente, T atteint le premier son régime nominal.
- 5.2.2. Dans ces conditions, évaluer I'_2 et I_{2c} , puis la puissance apparente de l'ensemble. La comparer à la puissance apparente installée.

5.3. Dans les conditions du 5.2., le facteur de puissance de la charge de nature inductive est $\cos \varphi_{2c} = 0.9$.

- 5.3.1. Calculer la chute de tension au secondaire.
- 5.3.2. Calculer le rendement de chaque transformateur et le rendement global de l'installation.

C. ÉTUDE DU COMPORTEMENT DE T LORS D'UN COURT-CIRCUIT ACCIDENTEL

Un court-circuit s'établit entre la phase a et le neutre au secondaire de T.

On rappelle les relations de définition des tensions secondaires \underline{V}_{2a} , \underline{V}_{2b} et \underline{V}_{2c} en fonction des composantes symétriques homopolaire, directe et inverse \underline{V}_{2h} , \underline{V}_{2d} et \underline{V}_{2i} :

$$\underline{V}_{2a} = \underline{V}_{2h} + \underline{V}_{2d} + \underline{V}_{2i}$$

$$\underline{V}_{2b} = \underline{V}_{2h} + a^2 \underline{V}_{2d} + a \underline{V}_{2i}$$

$$\underline{V}_{2c} = \underline{V}_{2h} + a \underline{V}_{2d} + a^2 \underline{V}_{2i}$$

avec $a = e^{2\pi/3}$.

6.1. Justifier les termes direct, inverse, homopolaire et l'utilisation de l'opérateur $a = e^{2\pi/3}$.

6.2. Montrer que :

$$\begin{pmatrix} \underline{V}_{2h} \\ \underline{V}_{2d} \\ \underline{V}_{2i} \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & a & a^2 \\ 1 & a^2 & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{V}_{2a} \\ \underline{V}_{2b} \\ \underline{V}_{2c} \end{pmatrix}$$

6.3. Le transformateur T est alimenté par un système direct de tensions équilibrées.

6.3.1. Dessiner le schéma permettant l'étude du court-circuit entre la phase a et le neutre n .

6.3.2. Déterminer le système de composantes symétriques correspondant aux courants secondaires lors du court-circuit étudié.

6.3.3. Établir le schéma monophasé équivalent à T pour chaque type de composantes, directe, inverse et homopolaire. Préciser les éléments constitutifs de chacun de ces schémas.

6.3.4. Indiquer succinctement la méthode vous permettant d'obtenir I_{2ccan} , courant de court-circuit entre la phase a et le neutre n .

FIGURES

PREMIER PROBLÈME

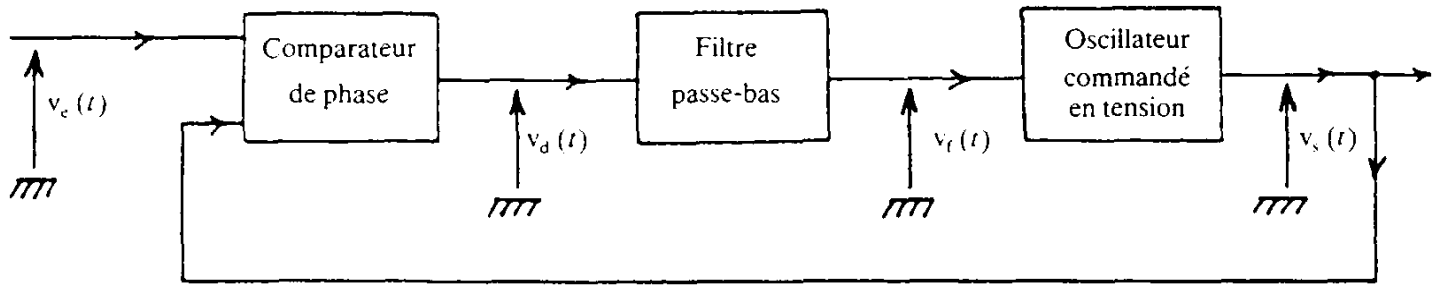


Figure 1

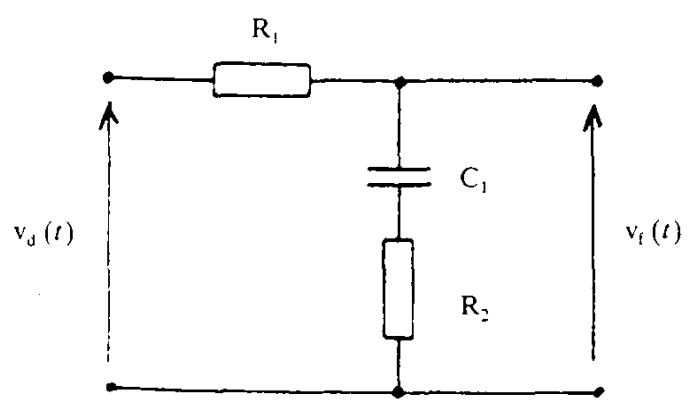


Figure 2

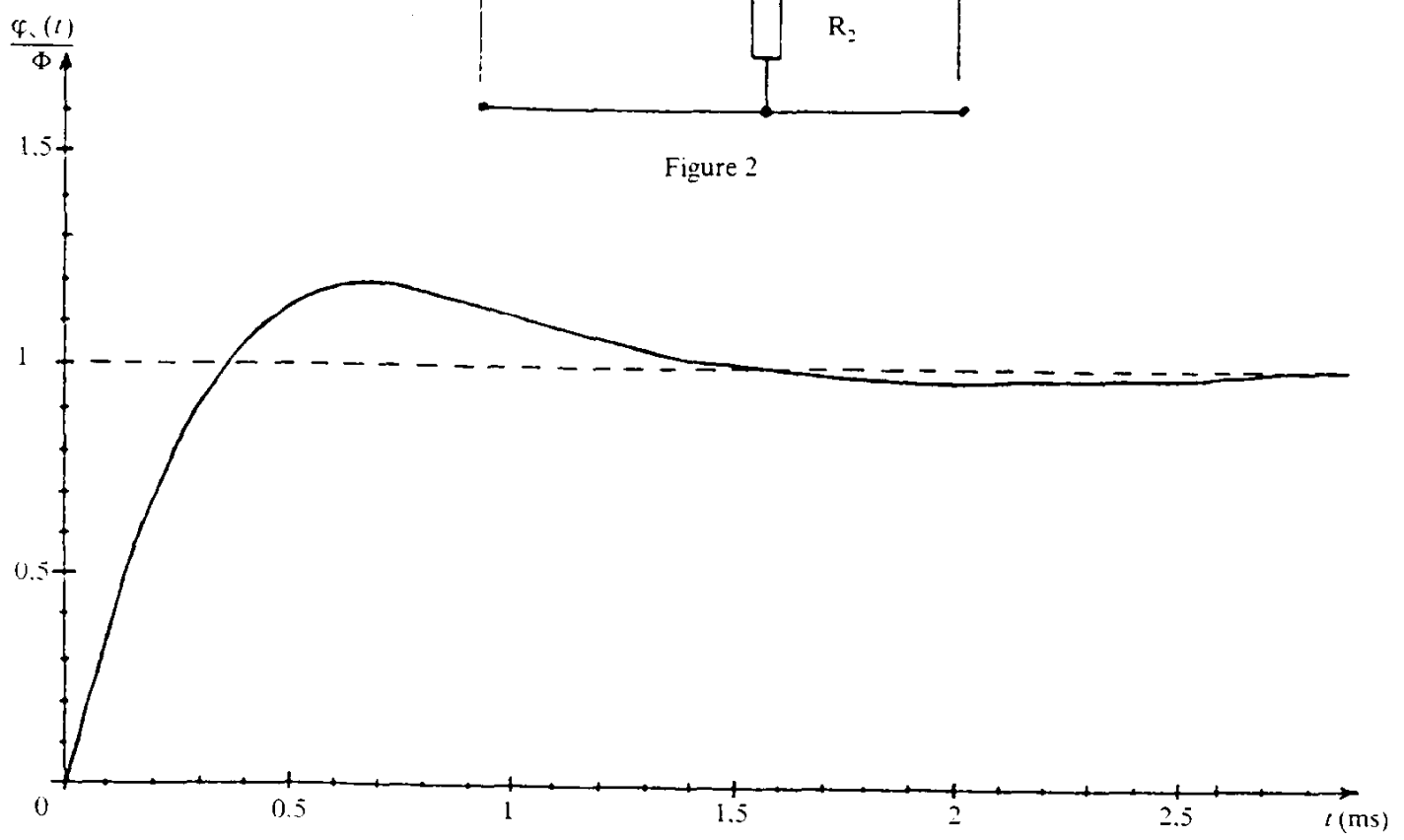


Figure 3

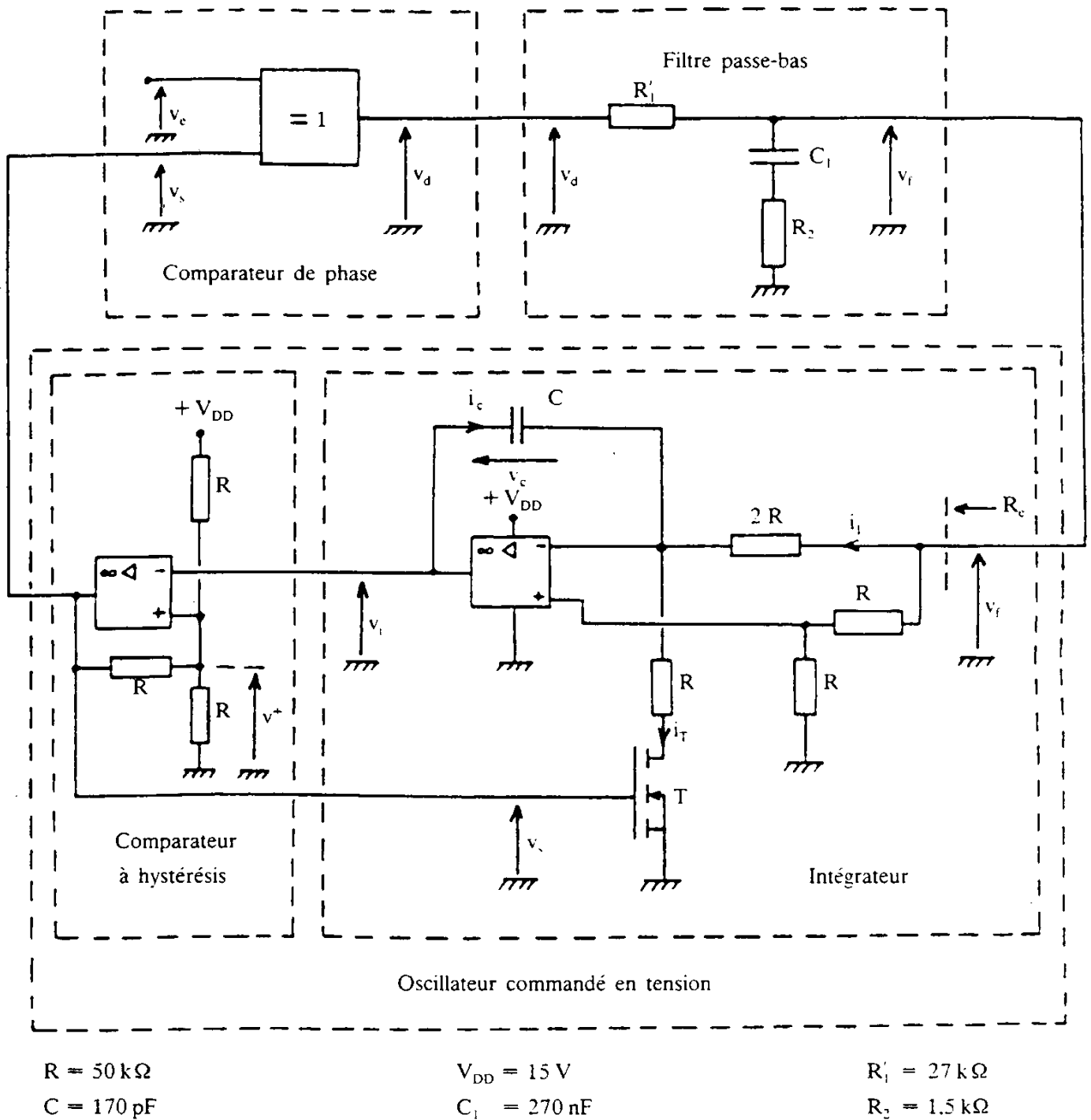


Figure 4

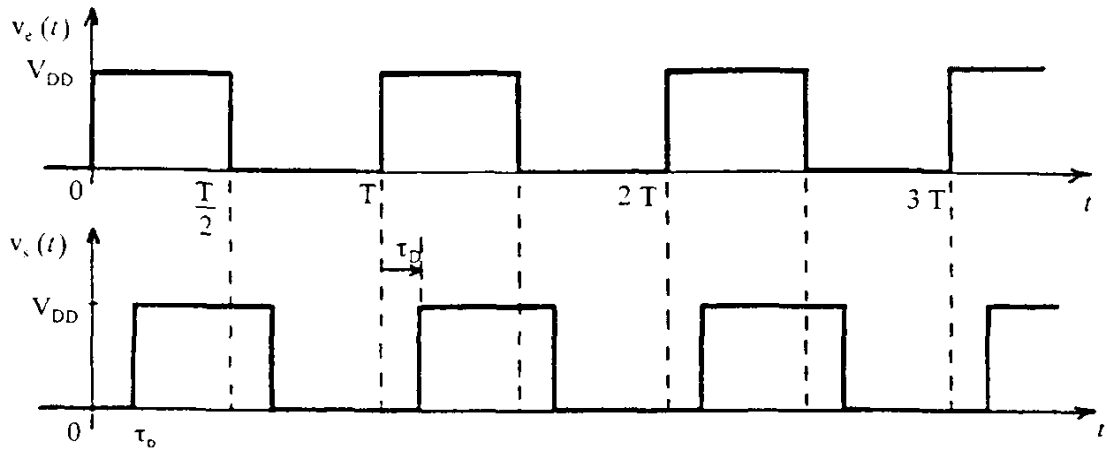


Figure 5



Figure 6

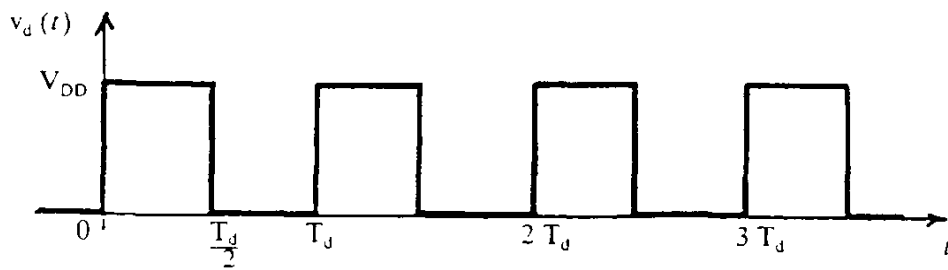


Figure 7

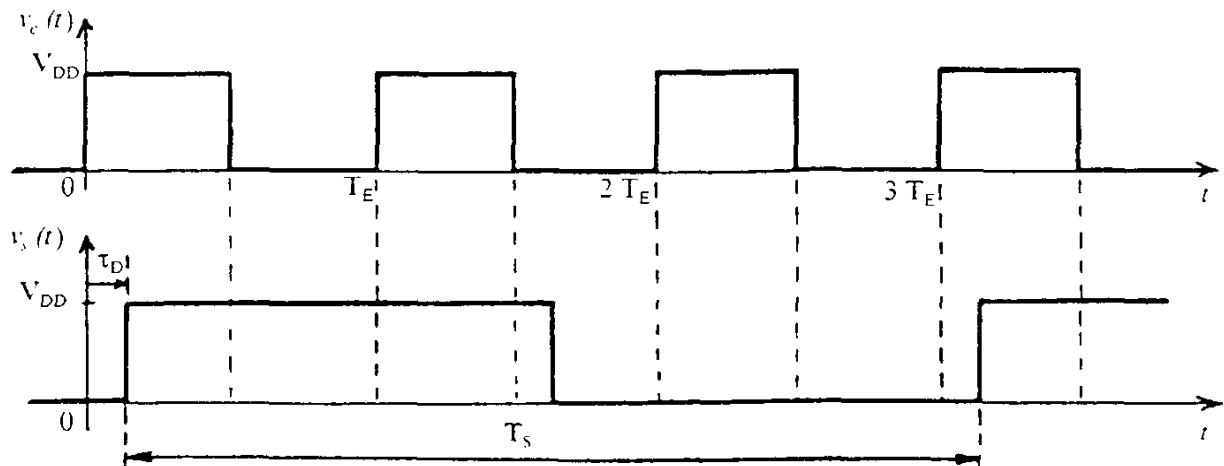


Figure 8

FIGURES

SECOND PROBLÈME

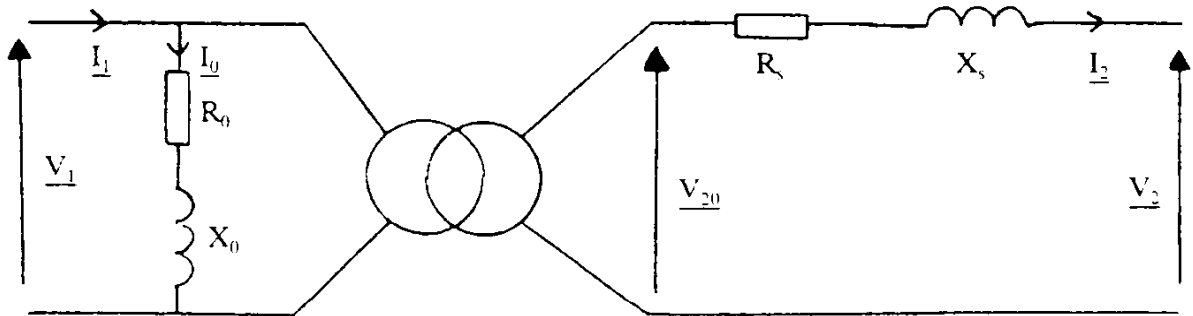


Figure 1

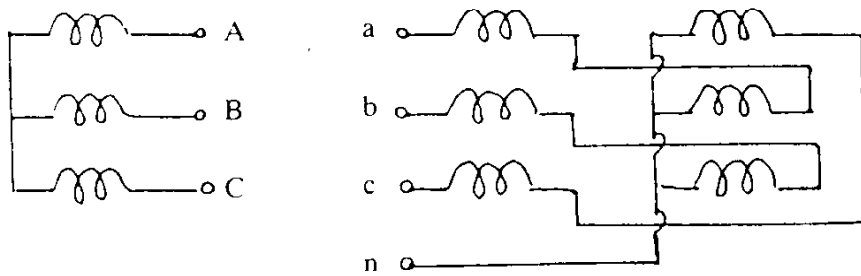
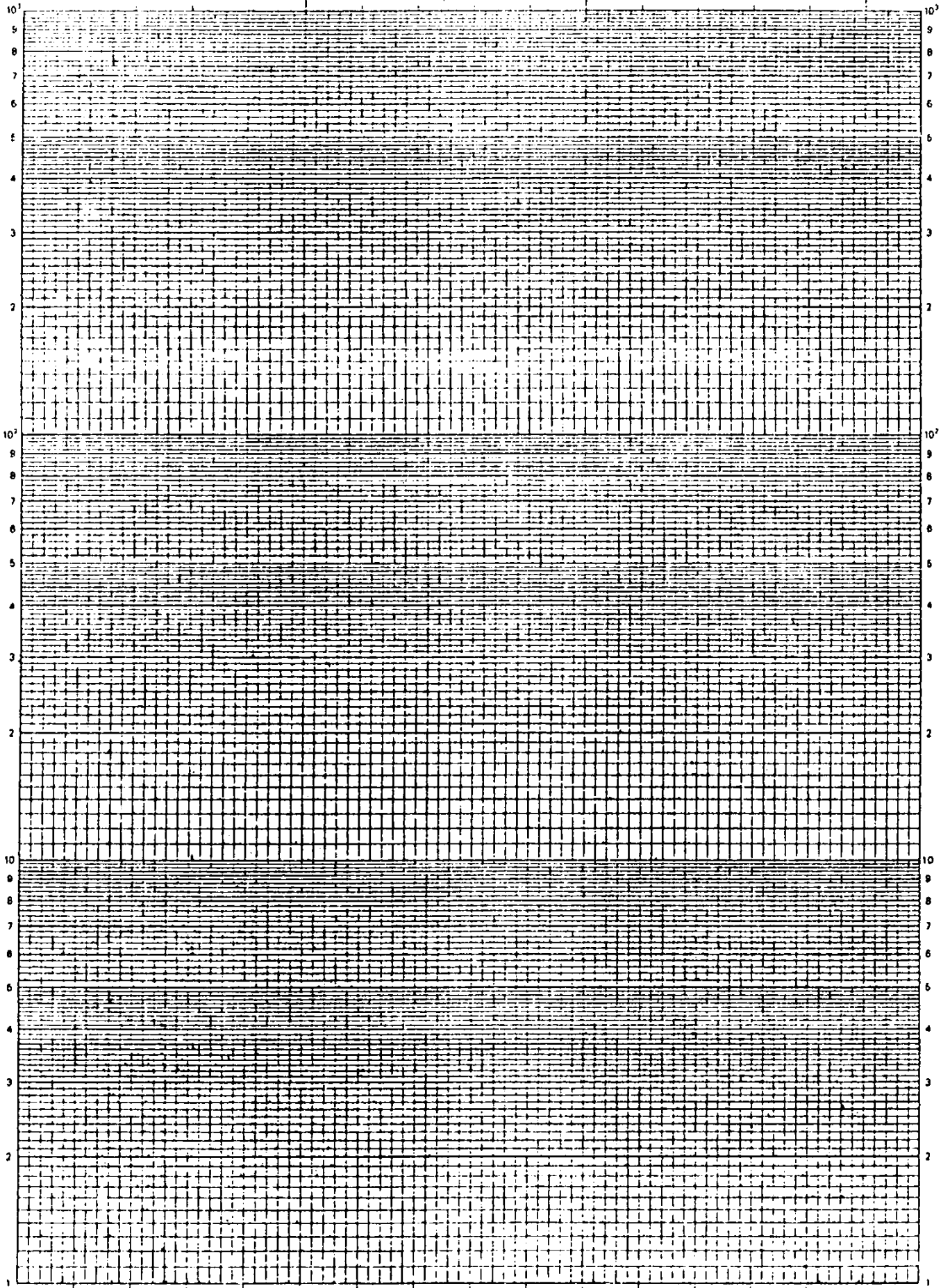


Figure 2



SESSION DE 1995**concours interne
de recrutement de professeurs certifiés
et concours d'accès à l'échelle de rémunération**

composition de physique

section : physique et chimie**section : physique et
électricité appliquée****Durée : 4 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.

Aucun document n'est autorisé.

L'épreuve comporte quatre parties indépendantes :

- A. ÉLECTROMAGNÉTISME.
- B. RADIOACTIVITÉ.
- C. ONDES ULTRASONORES.
- D. THERMODYNAMIQUE.

Il est conseillé aux candidats de répartir leur temps de travail à raison de :

- A : 1 heure ;
- B : 45 minutes ;
- C : 1 heure ;
- D : 1 heure 15 minutes.

Il sera accordé une importance significative aux qualités d'expression ainsi qu'à la présentation de la copie.

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.

A. ÉLECTROMAGNÉTISME

On se reportera pour toute la partie A aux figures de l'annexe A.1.

A.1. Étude de l'effet Hall.

Une plaquette conductrice parallélépipédique de longueur l , largeur a , épaisseur b , est traversée dans le sens de la longueur par un courant continu d'intensité I .

On suppose que dans la plaquette les porteurs de charge sont des électrons.

La plaquette est plongée dans un champ magnétique \vec{B} uniforme et permanent, orthogonal à la direction du courant (voir fig. 1).

Ce champ magnétique est établi à l'instant zéro ($t = 0$).

A.1.1. Représenter sur un schéma la force de Lorentz qui s'exerce sur un porteur de charge dans le cas de la figure 1.

A.1.2. En utilisant un raisonnement qualitatif, montrer qu'à partir de l'instant $t = 0$, dans une phase transitoire, des électrons vont s'accumuler sur l'une des faces de la plaquette. Préciser de quelle face il s'agit.

Montrer qu'il apparaît donc une tension électrique entre deux faces de la plaquette. Cette tension est appelée « tension de Hall ». On la notera U_H .

A.1.3. En régime permanent, exprimer la tension de Hall U_H en fonction de l'intensité I du courant, de la norme B du champ magnétique, de l'épaisseur de la plaquette, de la valeur absolue de la charge de l'électron e , du nombre de porteurs de charge par unité de volume n .

A.1.4. La plaquette est en cuivre de masse molaire $M = 63,5$ g/mol, masse volumique : $\rho = 8,96 \cdot 10^3$ kg/m³.

On considère qu'à chaque atome de cuivre correspond un électron libre et on donne :

$$B = 1,00 \text{ T} \quad b = 0,10 \text{ mm} \quad a = 1,0 \text{ cm} \quad l = 5,0 \text{ cm} \quad I = 10,0 \text{ A} \quad e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}.$$

La constante d'Avogadro est $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹.

A.1.4.1. Déterminer le nombre de porteurs de charge par unité de volume n .

A.1.4.2. Déterminer la tension de Hall U_H .

A.2. Utilisation d'un teslamètre à effet Hall.

Un teslamètre à effet Hall comprend :

- un petit échantillon de semi-conducteur : la sonde ;
- une source idéale de courant ;
- un amplificateur de tension ;
- un voltmètre.

A.2.1. Indiquer le rôle de ces différents éléments et les représenter sur un schéma.

A.2.2. On utilise un solénoïde de longueur totale L , nombre de spires total N_T . Ce solénoïde possède différentes bornes de sortie, ce qui permet de n'utiliser qu'une longueur l_1 de solénoïde : soit N_1 spires disposées régulièrement et symétriquement de part et d'autre de l'axe $y'y$ (voir fig. 2).

Le rayon moyen d'une spire est $R = 25$ mm.

On réalise le montage de la figure 3. L'intensité du courant dans le solénoïde est $I_1 = 3,5$ A. La sonde du teslamètre est au centre du solénoïde. On relève la tension lue au voltmètre du teslamètre en fonction de l_1 .

Le tableau de mesures est le suivant :

l_1 en (cm)	41,2	28,8	20,6	12,4	8,2	4,1	2,1
N_1	200	140	100	60	40	20	10
U (en V)	0,43	0,43	0,42	0,40	0,38	0,28	0,17

D'autre part un étalonnage préalable a montré qu'à un champ magnétique de $5,0 \cdot 10^{-3}$ T correspondait une lecture de 1,0 V au voltmètre du teslamètre.

A.2.2.1. Soit \vec{B} le champ magnétique créé par le solénoïde à l'intérieur du solénoïde.

Donner sans démonstration en considérant le solénoïde comme infiniment long :

- la direction de \vec{B} ;
- le sens de \vec{B} (indiquer la règle pratique permettant de le retrouver) ;
- la norme de \vec{B} .

A.2.2.2. Calculer numériquement la norme de \vec{B} pour $N_1 = 200$, $l_1 = 41,2$ cm, $I_1 = 3,5$ A (on donne la valeur de la perméabilité magnétique du vide : $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m).

A.2.2.3. À l'aide du tableau de mesures, tracer B en fonction de l_1 ; indiquer quel est l'intérêt de cette série de mesures.

Quelles sont les conclusions (qualitatives et quantitatives) que l'on pourrait faire à propos de ces mesures ?

A.3. Étude d'une force électromotrice induite.

On utilise deux solénoïdes coaxiaux bobinés sur un même support cylindrique : S_1 et S_2 , géométriquement identiques au solénoïde décrit en A.2.

S_1 possède N_1 spires, sa longueur est l_1 , $N_1 = 200$, $l_1 = 41,2$ cm ;

S_2 possède N_2 spires, sa longueur est l_2 , $N_2 = 140$, $l_2 = 28,8$ cm ;

On utilise le montage de la figure 4.

Le générateur BF est utilisé en signaux triangulaires de fréquence $f = 2\,000$ Hz.

On observe sur l'écran de l'oscilloscope les courbes de la figure 5.

A.3.1. Énoncer la loi de Lenz.

A.3.2. Expliquer pourquoi il apparaît une force électromotrice induite dans le solénoïde S_2 .

Expliquer l'allure de l'oscillogramme obtenu en Y_B (justifier précisément les signes obtenus pour les deux tensions).

A.3.3. Exprimer littéralement, puis calculer numériquement les valeurs des deux tensions mesurables en Y_B .

A.3.4. Évaluer l'ordre de grandeur de l'auto-inductance L du solénoïde S_1 (en assimilant S_1 à un solénoïde infiniment long).

Montrer que $(2fL)$ est très inférieur à $(r_1 + r)$. (Les résistances r_1 et r ont été définies sur la figure 4).

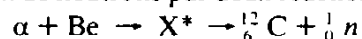
En quoi cette inégalité est-elle importante pour l'expérience ?

B. RADIOACTIVITÉ (utiliser les documents B.1 et B.2)

Ce problème comprend deux parties. Dans la première, on s'intéressera à une méthode permettant d'obtenir une source de neutrons. Dans la seconde partie, on utilisera cette source de neutrons pour procéder à l'analyse d'un métal par activation.

B.1. Lire la publication scientifique suivante extraite d'un document de l'INSTN et répondre aux questions.

« L'américium 241 est un émetteur α de période 458 années. On réalise un mélange d'américium et de béryllium 9, et on obtient un flux de neutrons par deux réactions successives :



X^* est un nucléide instable.

La source ainsi obtenue, émettant 10^7 neutrons par seconde, est placée au centre d'une sphère de polyéthylène. Par des tiroirs, on peut introduire des échantillons à irradier dans le flux de neutrons.

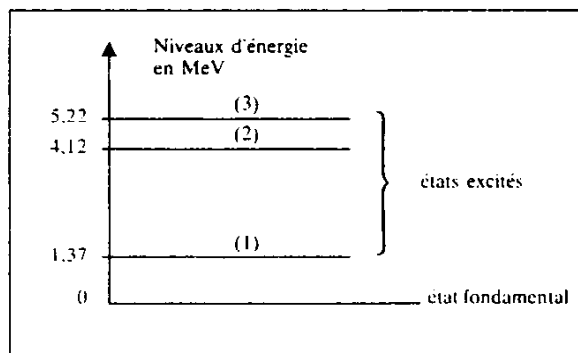
Ce bloc d'irradiation offre l'intérêt de pouvoir séjourner en permanence dans la salle de manipulations sans danger pour les utilisateurs, car la source émet peu de rayons γ . En outre, il n'est pas nécessaire de renouveler régulièrement la source. »

- B.1.1. Quelle est la signification du chiffre 241 ?
 B.1.2. Qu'appelle-t-on particule α ?
 B.1.3. Définir ce qu'on entend par « période radioactive ».
 B.1.4. Écrire l'équation-bilan de la désintégration α d'un noyau d'américium. Préciser quelles sont les lois de conservation vérifiées lors de cette réaction nucléaire.
 B.1.5. On suppose le noyau d'américium immobile dans le référentiel du laboratoire avant sa désintégration. En admettant que toute l'énergie libérée par la réaction est communiquée aux particules sous forme d'énergie cinétique, calculer dans ce référentiel l'énergie cinétique $E_{c\alpha}$ de la particule α et celle E_{cf} du noyau fils ainsi que la vitesse v_α de la particule α et celle v_f du noyau fils immédiatement après désintégration. Vérifier que la particule α n'est pas relativiste.
 B.1.6. Quel est le nucléide instable X^* ?
 B.1.7. Indiquer la nature du rayonnement γ .
 B.1.8. Pourquoi n'est-il pas nécessaire de renouveler régulièrement la source ?

B.2. L'aluminium issu de l'industrie chimique peut contenir des impuretés en quantité très faible comme le sodium, le cuivre ou le manganèse. Pour vérifier la pureté d'un échantillon d'aluminium on l'irradie par un flux neutronique. Les éléments qu'il contient subissent des réactions nucléaires conduisant à la création d'isotopes instables. L'identification des isotopes ainsi formés est faite par l'analyse de leur spectre de rayons γ et permet de connaître la nature des éléments initialement contenus dans l'échantillon tout en effectuant leur dosage.

On s'intéressera ici plus particulièrement à la présence du sodium 23 dans l'échantillon d'aluminium.

- B.2.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction nucléaire subie par les noyaux de sodium absorbant chacun un neutron.
 Pourquoi se forme-t-il nécessairement un isotope du sodium dans cette réaction ?
 B.2.2. L'isotope instable du sodium formé dans la réaction précédente est radioactif β^- . Écrire l'équation-bilan de cette désintégration.
 B.2.3. Le spectre de raies γ observé permet de reconstituer le diagramme énergétique des différents états dans lesquels peut se trouver un noyau produit à l'issue de la réaction précédente.



- B.2.3.1. Expliquer quelle est l'origine du rayonnement γ .
 B.2.3.2. Calculer la fréquence des rayons γ qui peuvent être émis.

C. ONDES ULTRASONORES

Données numériques :

Dans tout le problème, les milieux gazeux sont considérés comme parfaits et la propagation des ondes sonores et ultrasonores se fait adiabatiquement. Dans ces conditions la célérité de ces ondes a pour expression :

$$c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

avec $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ soit 1,4 dans le cas d'un gaz parfait diatomique.

$R = 8,31 \text{ SI}$.

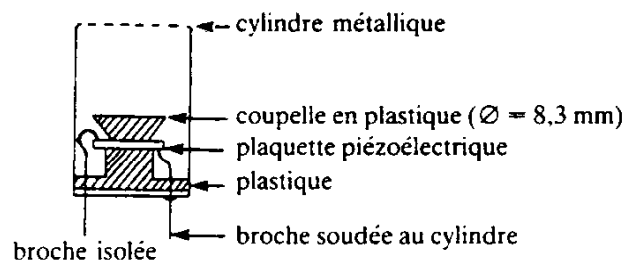
T est la température du gaz en kelvins.

M est la masse molaire du gaz, soit $29,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans le cas de l'air.

C.1. Sources et détecteurs d'ultrasons.

On considère un ensemble de deux transducteurs piézoélectriques.

L'un appelé « source ultrasonore » transforme l'énergie électrique en énergie mécanique, il est constitué, comme l'indique le schéma ci-dessous, d'une plaquette de céramique dont deux faces opposées sont métallisées ; cette plaquette entre en résonance mécanique lorsqu'une tension périodique électrique d'une certaine fréquence N_0 est appliquée entre les surfaces métallisées ; l'amplitude des vibrations de la lame est proportionnelle à la tension électrique appliquée entre les deux armatures et les deux types d'oscillations ont même fréquence ; les vibrations de la plaquette sont ensuite communiquées au fluide qui l'entoure.

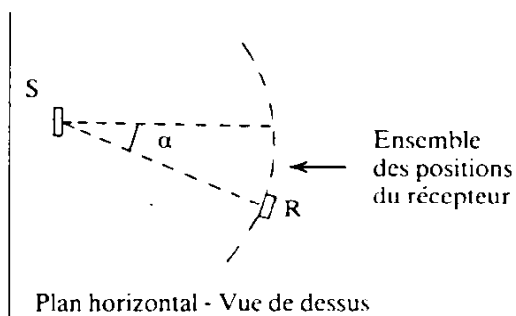


Coupe d'un transducteur source ou récepteur

L'autre transducteur appelé « récepteur ultrasonore » transforme l'énergie mécanique captée en énergie électrique, sa constitution est la même que celle de la source, le dispositif étant réversible. La tension électrique qui apparaît entre les plaques est de même fréquence que celle de l'onde détectée et il y a proportionnalité entre les amplitudes des deux types de vibrations.

- C.1.1. Quel est le domaine des fréquences audibles par l'oreille humaine et à partir de quelle fréquence débute le domaine des ultrasons ?
- C.1.2. Les tensions aux bornes des transducteurs peuvent être observées à l'oscilloscope. Pour une position fixe de l'émetteur et du récepteur on fait varier la fréquence N des ondes émises par la source et on mesure l'amplitude U_{\max} de la tension détectée aux bornes du récepteur. On obtient la courbe tracée sur la feuille annexe C.1.
 - C.1.2.1. Déterminer la largeur de la bande passante à 3 dB du dispositif constitué par l'ensemble des deux traducteurs.
 - C.1.2.2. Calculer le facteur de qualité de ce dispositif. Que peut-on en conclure quant au type de résonance observée ?
 - C.1.2.3. Déterminer la longueur d'onde du rayonnement émis dans l'air, considéré comme un gaz parfait, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, à la résonance.

C.1.3. On procède ensuite à l'étude de la directivité de l'émission des ondes. Pour ce faire, on ôte le cylindre métallique afin d'éviter des réflexions indésirables et on place le récepteur en différents endroits du plan horizontal contenant la source en prenant bien soin de le maintenir toujours à la même distance de celle-ci avec sa coupelle réceptrice perpendiculaire au rayon. La fréquence N étant ajustée à la résonance, on mesure U_{\max} pour différentes valeurs de α (voir schéma). On obtient la courbe tracée sur la feuille annexe C.2.



C.1.3.1. On appelle U_0 la valeur de U_{\max} pour laquelle la puissance détectée par le récepteur est maximale, soit P_0 , l'amplitude des vibrations mécaniques est alors a_0 . On appelle U_1 la valeur de U_{\max} pour laquelle la puissance détectée par le récepteur est égale à $\frac{P_0}{2}$, l'amplitude des vibrations mécaniques étant a_1 dans ce cas. Déterminer la relation entre U_1 et U_0 et en déduire l'ouverture du cône à l'intérieur duquel on peut recevoir au moins la moitié de la puissance maximale.

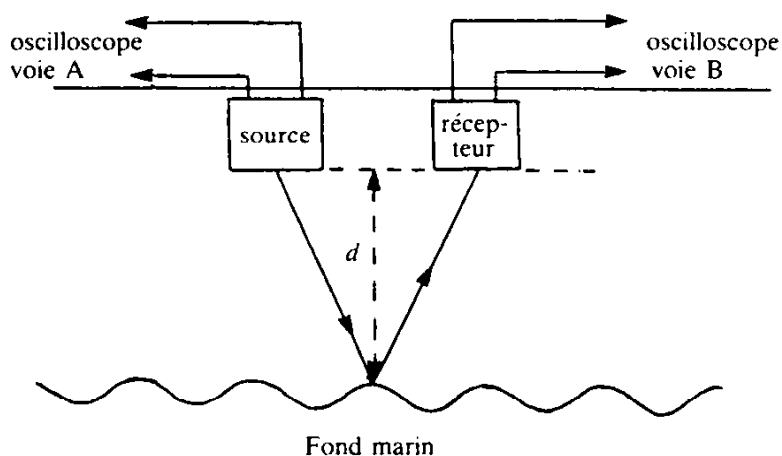
C.1.3.2. En utilisant vos connaissances en optique et en raisonnant par analogie, prévoir qualitativement le déplacement des extremums de la courbe si on élargit le diamètre de la source. Devient-elle alors plus directive ou moins directive ?

C.1.4. Il est généralement utile d'amplifier la tension mesurée aux bornes du récepteur pour permettre une meilleure mesure à l'oscilloscope ; proposer le schéma de principe d'un montage amplificateur de tension utilisant un amplificateur opérationnel.

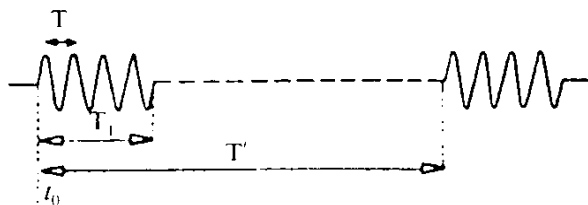
C.2. Quelques propriétés des ondes ultrasonores.

C.2.1. La réflexion.

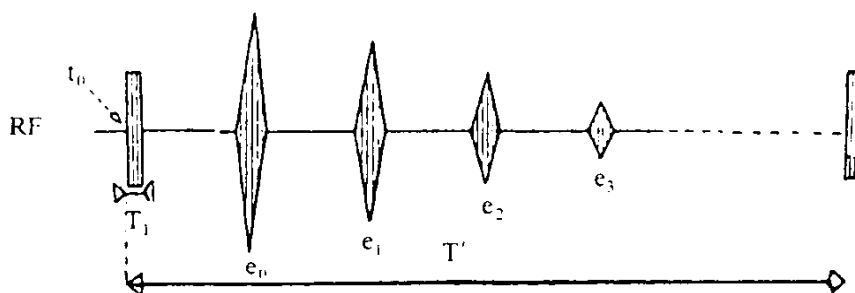
Le sonar est un dispositif émetteur-récepteur d'ondes ultrasonores qui, remorqué par un navire, permet d'obtenir des enregistrements donnant une image à deux dimensions des fonds marins. On utilise des transducteurs dont la fréquence de résonance est de 20 kHz, la longueur d'onde étant de 7.5 cm dans le milieu de propagation. On peut représenter très schématiquement comme suit le principe de ce dispositif :



Les « rayons ultrasonores » étant très peu inclinés, on considérera que le trajet accompli par l'onde se fait suivant la verticale. À partir d'un instant t_0 l'émetteur envoie des trains d'onde vers le fond de l'eau : la forme des signaux est visualisée sur la voie A de l'oscilloscope (voir schéma ci-dessous).



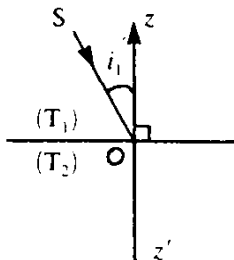
On visualise ensuite simultanément les deux voies A et B de l'oscilloscope en réduisant la rapidité du balayage (le train d'onde émis à t_0 par l'émetteur est réduit à la « fenêtre » rectangulaire striée). Les traces e_0 , e_1 , e_2 , e_3 matérialisent les différents échos détectés par le récepteur.



- C.2.1.1. On appelle Δt le décalage de temps du premier écho e_0 avec le déclenchement du premier signal électrique à t_0 , calculer la profondeur de l'eau d en un lieu où $\Delta t = 0,10$ s.
- C.2.1.2. Interpréter l'existence des échos multiples. Pourquoi leur amplitude décroît-elle ?
- C.2.1.3. On prévoit d'explorer une zone dont on sait que la profondeur excédera toujours 100 m ; quelle doit être la valeur maximale de T_1 (durée du train d'onde) pour que les signaux soient bien séparés sur l'écran ?

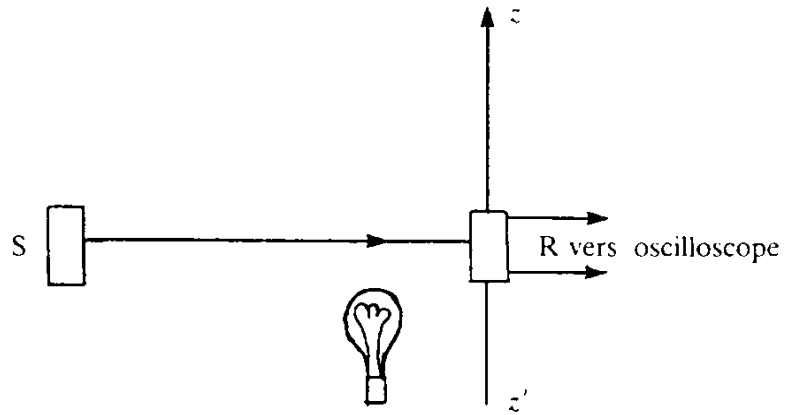
C.2.2. La réfraction.

- C.2.2.1. On considère deux couches d'air, séparées par une surface plane, de températures T_1 et T_2 . L'angle aigu entre le rayon réfracté et l'axe $z'z$ est appelé i_2 . Déterminer la relation liant T_1 , T_2 , i_1 et i_2 . Commenter cette relation quant à l'existence du rayon réfracté.



Application numérique : construire la marche du rayon ultrasonore après le point O dans les deux cas suivants : $i_1 = 30^\circ$ et $i_1 = 80^\circ$, les températures restant pour les deux calculs $T_1 = 293$ K et $T_2 = 350$ K.

C.2.2.2. On dispose face à face, à une quarantaine de centimètres l'un de l'autre, un émetteur et un récepteur ultrasonores. Après avoir réglé l'oscilloscope permettant de visualiser le signal détecté, on approche une ampoule électrique de 100 W, allumée, qu'on laisse en place quelques minutes juste sous l'horizontale correspondant à la propagation du « rayon ultrasonore ». On constate une décroissance progressive de l'amplitude de la tension visualisée sur l'oscilloscope. Expliquer le phénomène et prévoir s'il faudra déplacer le récepteur vers le haut ou vers le bas de l'axe $z'z$ pour tenter de récupérer un signal d'amplitude comparable à celle du début de l'expérience.



D. THERMODYNAMIQUE

Le cycle d'un moteur à explosion d'automobile peut être décrit de la manière simplifiée suivante (cycle de Beau de Rochas) dans un cylindre.

Premier temps : étape EA.

En E le piston est au point mort haut.

EA est l'admission du mélange air-carburant à pression et températures constantes.

Deuxième temps : étapes AB et BC.

AB est une compression adiabatique réversible du mélange.

En B, le piston est au point mort haut et une étincelle électrique allume le mélange.

Durant la transformation BC, la pression passe presque instantanément de P_B à P_C à volume constant.

Troisième temps : étape CD.

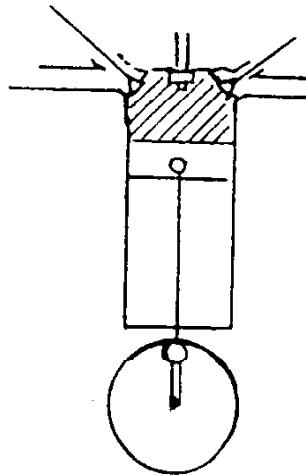
CD est une détente adiabatique réversible du mélange (air et gaz brûlés).

Quatrième temps : étapes DA et AE.

DA est un refroidissement à volume constant.

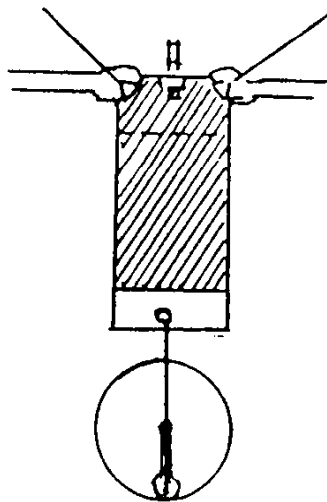
AE est un refoulement à pression et température constantes.

Schéma d'un cylindre au point mort haut.



Le volume hachuré est V_E

Schéma d'un cylindre au point mort bas.



Le volume hachuré est V_A

L'automobile possède quatre cylindres.

Sa cylindrée est $4(V_A - V_f)$.

Le rapport volumétrique est $a = \frac{V_A}{V_f}$.

Dans la notice technique d'une automobile (Renault 19TS à moteur « Energy », boîte à 5 rapports), on lit les indications suivantes :

Caractéristiques principales :

Alésage × course (mm) : 75,8 × 77.

Cylindrée (cm³) : 1390.

Rapport volumétrique : 9,5/1.

Pression de compression : 14 bars.

Puissance fiscale : 6 (boîte 4 rapports) - 7 (boîte 5 rapports).

Puissance maxi :

- DIN (ch/tr/min) 80/5 750;

- ISO (kw/tr/min) 57,5/5 750.

Couple maxi :

- DIN (m · kg/tr/min) 11/2 750;

- ISO (N · m/tr/min) 106/2 750.

« 19 TS » boîte 5 rapports, GTS et TSE :

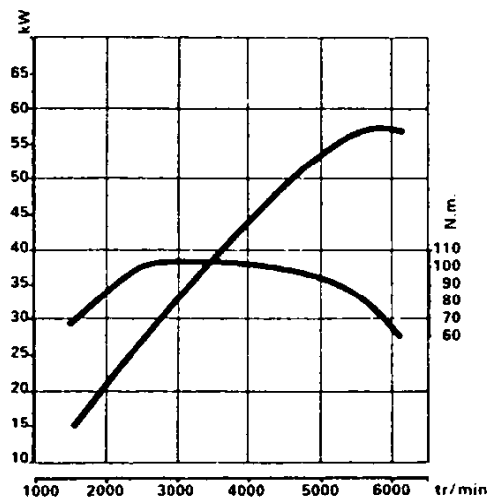
Combinaisons des vitesses	Rapports de boîte	Démult. avec couple 0,2459	Vit. km/h pour 1 000 tr/min ⁽¹⁾
1 ^{re}	0,2683	0,0659	6,828
2 ^e	0,4883	0,1200	12,429
3 ^e	0,7567	0,1860	19,260
4 ^e	1,0344	0,2543	26,328
5 ^e	1,2580	0,3093	32,049
M. AR.....	0,2820	0,0693	7,178

⁽¹⁾ Avec pneumatiques 165/70 R13, circonférence de roulement sous charge, 1 725 mm.

Consommations conventionnelles (L/100 km) :

	90 km/h	120 km/h	Cycle urbain
« 19 TR » (4 rapports)	5,1	6,7	7,8
« 19 TR » (5 rapports)	4,8	6,4	7,8
« 19 TS » (4 et 5 rapports)	5,1	6,6	7,6
« 19 GTS et TSE »	5,1	6,6	7,9

On donne aussi les courbes représentant la puissance du moteur et le moment moyen du couple moteur en fonction de la vitesse angulaire du moteur.



On supposera, pour tout le problème, que l'automobile roule à 90 km/h en 5^e vitesse.

Le carburant utilisé est assimilable à du 2, 2, 4 – triméthylpentane, de formule brute C_8H_{18} , de masse volumique égale à 720 kg/m^3 . Sa combustion dégage une quantité de chaleur égale à $5,50 \cdot 10^3 \text{ kJ/mol}$.

On donne :

- les masses molaires atomiques en g/mol : $C = 12$ $H = 1$;
- la constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;
- la température à l'admission : $t_E = 77 \text{ }^\circ\text{C}$;
- la pression d'admission : $P_E = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

On fera, d'autre part, l'approximation suivante :

L'air étant en grand excès par rapport au carburant, on assimilera le mélange qui décrit le cycle EABCD AE à un gaz parfait unique, de coefficient $\gamma = 1,4$. ($\gamma = C_p/C_v$: rapport des capacités thermiques molaires à pression constante et à volume constant), de masse molaire $M = 29,0 \text{ g/mol}$.

On rappelle que :

- la capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz parfait est $C_v = \frac{R}{(\gamma - 1)}$;
- au cours d'une transformation à volume constant où la température varie de ΔT , la chaleur reçue par une quantité de matière n (en moles) de gaz parfait est égale à $n C_v \Delta T$.

QUESTIONS

- D.1. Tracer l'allure du cycle EABCDE dans un diagramme de Watt (pression en ordonnées, volume en abscisses).
- D.2. Calculer numériquement les volumes V_E et V_A .
- D.3.
- D.3.1. Calculer la vitesse angulaire du moteur.
- D.3.2. Calculer la durée de la compression AB (on rappelle qu'un cycle EABCD AE [quatre temps] correspond à deux tours de l'arbre moteur).
Quelle hypothèse est ainsi justifiée ?
- D.4. Comparer la vitesse moyenne du piston dans la transformation AB à un ordre de grandeur de la vitesse moyenne d'agitation thermique des molécules en A.
Quelle hypothèse est ainsi justifiée ?
- D.5. Calculer la pression et la température du gaz dans l'état B.
- D.6.
- D.6.1. Calculer la consommation de carburant par cycle, pour un cylindre.
- D.6.2. Calculer la quantité de chaleur Q_{BC} reçue par le gaz au cours de la combustion (pour un cylindre).
- D.6.3. En déduire la température puis la pression du gaz dans l'état C.
- D.7. Calculer la température et la pression du gaz dans l'état D.
- D.8. Pour chacune des étapes AB, BC, CD, DA, calculer la chaleur et le travail reçus par le gaz.
Interpréter les signes obtenus pour chacune de ces grandeurs.
- D.9.
- D.9.1. Définir le rendement thermodynamique du cycle : η .
- D.9.2. Calculer numériquement η à partir des résultats de la question 8.
- D.9.3. Montrer que $\eta = 1 - \frac{1}{a^{\gamma-1}}$. Calculer numériquement η à l'aide de cette formule.
- D.10. Calculer la puissance du moteur et le moment moyen du couple moteur. Comparer aux données de la notice technique.
- D.11. En quoi le cycle réel diffère-t-il du cycle théorique ?

Figure 1

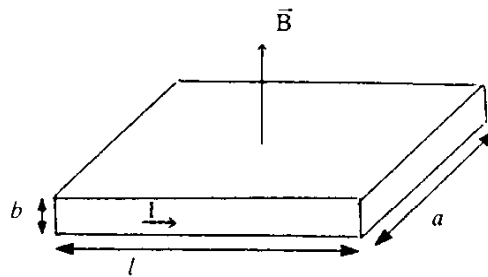


Figure 2

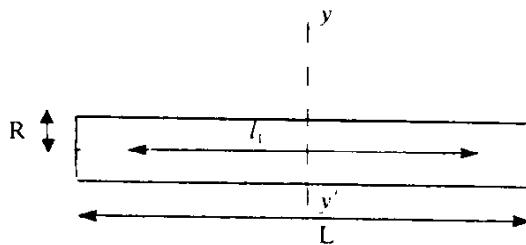


Figure 3

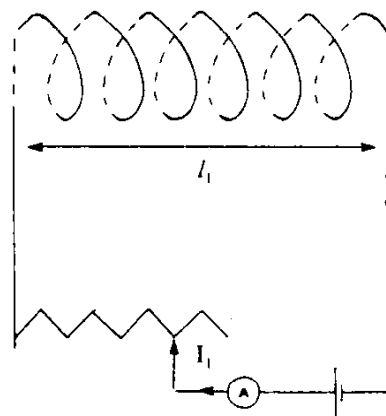



Figure 4

Y_A, Y_B ,  désignant les bornes d'un oscilloscope.

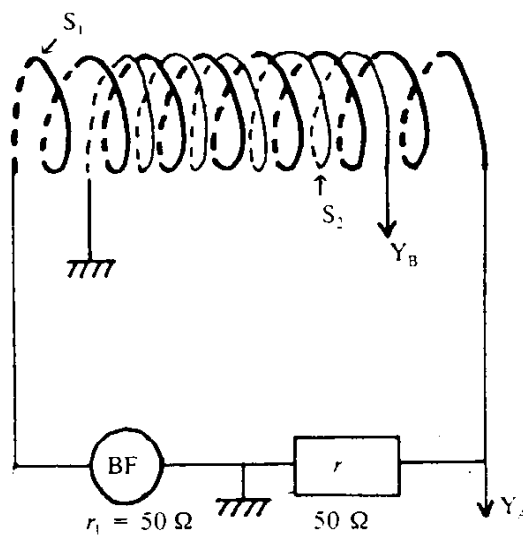
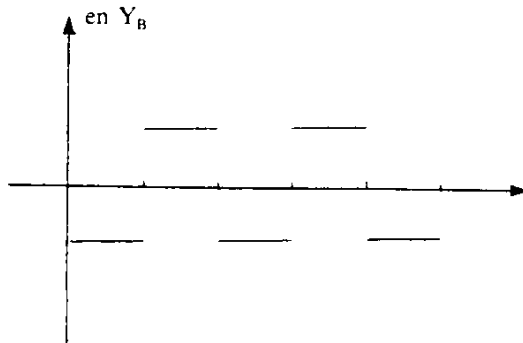
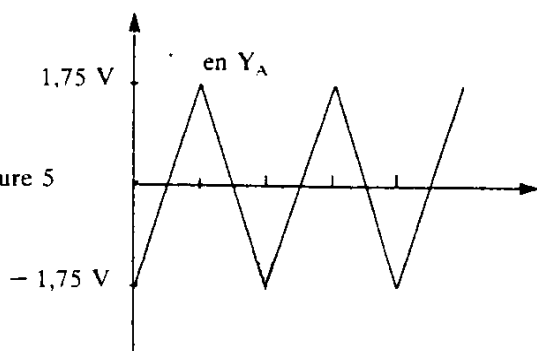


Figure 5



DOCUMENT B.1

RADIOACTIVITÉ

Données numériques :

$$1 \text{ u} = 1,660 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 931,5 \text{ MeV}/c^2.$$

$$\text{Célérité de la lumière dans le vide : } c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$\text{Charge élémentaire : } e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}.$$

$$\text{Masse d'une particule } \alpha : 4,0015 \text{ u}.$$

$$\text{Constante de Planck : } h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}.$$

Masses atomiques de quelques nucléides

Élément	Z	A	Masse atomique en u	Élément	Z	A	Masse atomique en u
		208	207,9813	Neptunium (Np)	93	236	236,0466
		209	208,9825			237	237,0480
		210	209,9829	Plutonium (Pu)	94	236	236,0461
Astate (At)	85	211	210,9875			237	237,0483
Radon (Rn)	86	211	210,9906			238	238,0495
		222	222,0175			239	239,0522
Francium (Fr)	87	212	211,996			240	240,0538
		223	223,0198			241	241,0569
Radium (Ra)	88	223	223,0186			242	242,0587
		226	226,0254			244	244,0642
Actinium (Ac)	89	225	225,0231	Américium (Am)	95	241	241,0567
		227	227,0278			243	243,0614
Thorium (Th)	90	228	228,0287	Curium (Cm)	96	242	242,0588
		229	229,0316	Berkélium (Bk)	97	247	247,0702
		230	230,0331	Californium (Cf)	98	248	248,0724
		232	232,0382	Einsteinium (Es)	99	252	252,0829
Protactinium (Pa)	91	231	231,0359	Fermium (Fm)	100	252	252,0827
Uranium (U)	92	232	232,0372	Mendélévium (Md)	101	255	255,0906
		233	233,0396	Nobélium (No)	102	253	—
		234	234,0409	Lawrencium (Lw)	103	256	—
		235	235,0439				
		236	236,0457				
		238	238,0508				

DOCUMENT B.2

RADIOACTIVITÉ

Classification périodique des éléments

nombre de
masse de l'isotope
le plus abondant : A

numéro atomique : Z

X

M : masse molaire atomique
(g · mol⁻¹) du mélange iso-
topique naturel

Période	Principaux groupes							Principaux groupes	
	I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII
1 couche K	¹ H hydrogène 1,01								⁴ He hélium 4,00
2 couche L	³ Li lithium 6,94	⁴ Be béryllium 9,01	⁵ B bore 10,8	⁶ C carbone 12,0	⁷ N azote 14,0	⁸ O oxygène 16,0	⁹ F fluor 19,0	¹⁰ Ne néon 20,2	¹¹ Na sodium 23,0
3 couche M	¹¹ Na sodium 23,0	¹² Mg magnésium 24,3	¹³ Al aluminium 27,0	¹⁴ Si silicium 28,1	¹⁵ P phosphore 31,0	¹⁶ S soufre 32,1	¹⁷ Cl chlore 35,5	¹⁸ Ar argon 39,9	¹⁹ K potassium 39,1
4 couche N	¹⁹ K potassium 39,1	²⁰ Ca calcium 40,1	²¹ Sc scandium 45,0	²² Ti titane 47,9	²³ V vanadium 50,9	²⁴ Cr chrome 52,0	²⁵ Mn manganèse 54,9	²⁶ Fe fer 55,8	²⁷ Co cobalt 58,9
5 couche O	³⁷ Rb rubidium 85,5	³⁸ Sr strontium 87,6	³⁹ Y yttrium 88,9	⁴⁰ Zr zirconium 91,2	⁴¹ Nb niobium 92,9	⁴² Mo molybdène 95,9	⁴³ Tc technétium 99,0	⁴⁴ Ru ruthénium 101,1	⁴⁵ Rh rhodium 102,9
6 couche P	⁵⁵ Cs césium 132,9	⁵⁶ Ba baryum 137,3	^{57 à 71} lanthanides	⁷² Hf hafnium 178,5	⁷³ Ta tantalum 180,9	⁷⁴ W tungstène 183,9	⁷⁵ Re rhenium 186,2	⁷⁶ Os osmium 190,2	⁷⁷ Ir iridium 192,2
7 couche Q	⁸⁷ Fr francium 223	⁸⁸ Ra radium 226,1	^{89 à 103} actinides	¹⁰⁴ Rf rutherfordium 260	¹⁰⁵ Ha hassium 260				

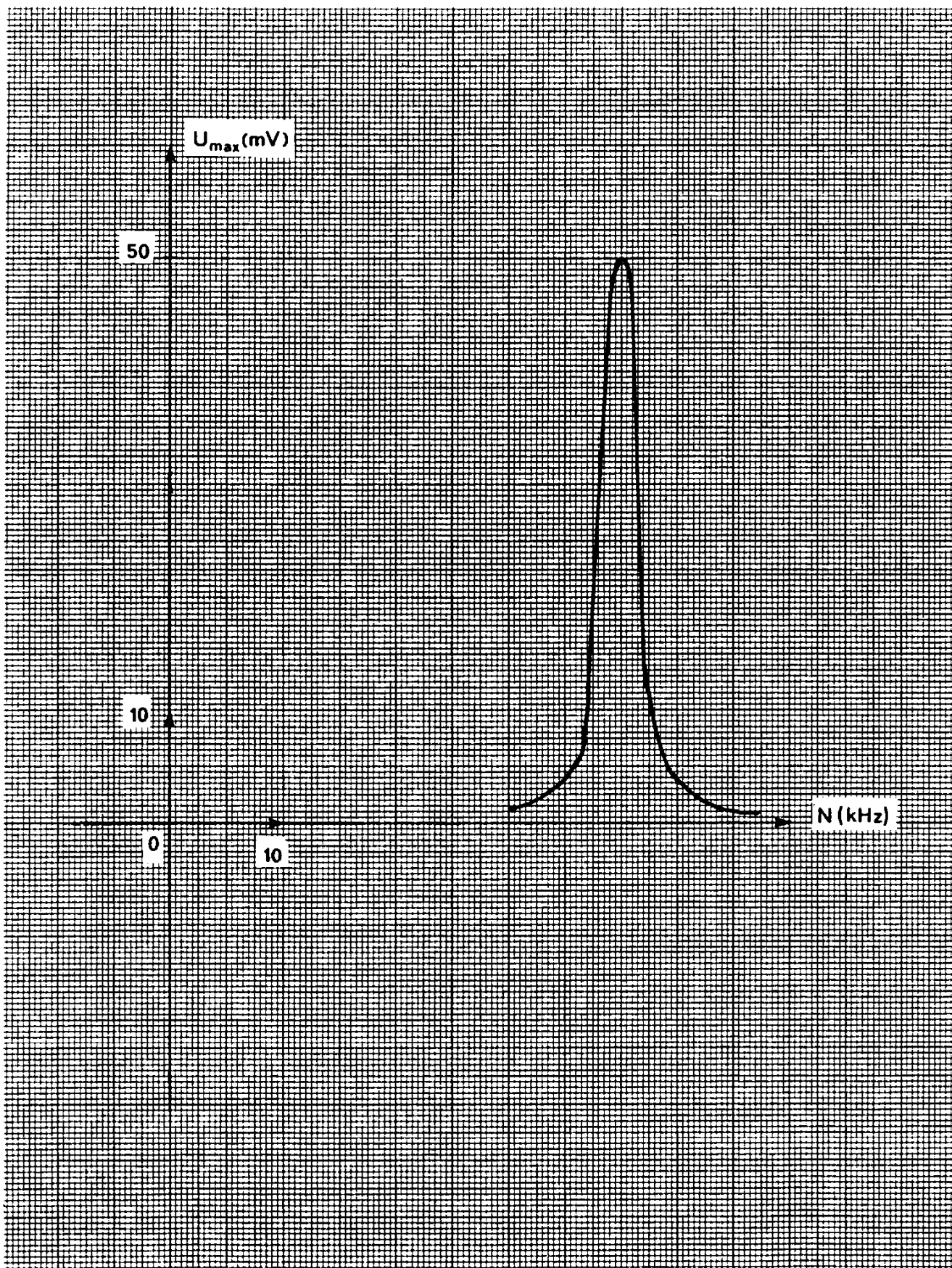
Éléments de transition													
²⁸ Ni nickel 58,7	²⁹ Cu cuivre 63,5	³⁰ Zn zinc 65,4	³¹ Ga gallium 69,7	³² Ge germanium 72,6	³³ As arsenic 74,9	³⁴ Se sélénium 79,0	³⁵ Br brome 79,9	³⁶ Kr krypton 83,8	⁴⁶ Pd palladium 106,4	⁴⁷ Ag argent 107,9	⁴⁸ Cd cadmium 112,4	⁴⁹ In indium 114,8	⁵⁰ Sn étain 118,7
⁵⁸ Ce cérium 140,1	⁵⁹ Pr praseodyme 140,9	⁶⁰ Nd néodyme 144,2	⁶¹ Pm prométhium 144,9	⁶² Sm samarium 150,4	⁶³ Eu europium 151,9	⁶⁴ Gd gadolinium 157,3	⁶⁵ Tb terbium 158,9	⁶⁶ Dy dysprosium 162,5	⁶⁷ Ho holmium 164,9	⁶⁸ Er erbium 167,3	⁶⁹ Tm thulium 168,9	⁷⁰ Yb ytterbium 173,0	⁷¹ Lu lutetium 175,0
⁸⁸ Ra radium 226,1	⁸⁹ Ac actinium 227	⁹⁰ Th thorium 232,0	⁹¹ Pa protactinium 231	⁹² U uranium 238,0	⁹³ Np néputunium 237	⁹⁴ Pu plutonium 242	⁹⁵ Am américium 243	⁹⁶ Cm curium 247	⁹⁷ Bk berkélium 249	⁹⁸ Cf californium 249	⁹⁹ Es einsteinium 254	¹⁰⁰ Fm fermium 255	¹⁰¹ Md mendelevium 256
¹⁰⁴ Rf rutherfordium 260	¹⁰⁵ Hs hassium 260	¹⁰⁶ Ds darmstadtium 260	¹⁰⁷ Bh bohrium 260	¹⁰⁸ Hg hassium 260	¹⁰⁹ Mt meitnerium 260	¹¹⁰ Dn dubnium 260	¹¹¹ Cn copernicium 260	¹¹² Nh nihonium 260	¹¹³ Fl flérovium 260	¹¹⁴ Lv livermorium 260	¹¹⁵ Ts tennessine 260	¹¹⁶ Lr livermorium 260	¹¹⁷ Uu ununoctium 260

¹³⁹ La lanthane 138,9	¹⁴⁰ Ce cérium 140,1	¹⁴¹ Pr praseodyme 140,9	¹⁴⁴ Nd néodyme 144,2	¹⁵² Sm samarium 150,4	¹⁵³ Eu europium 151,9	¹⁵⁸ Gd gadolinium 157,3	¹⁵⁹ Tb terbium 158,9	¹⁶² Dy dysprosium 162,5	¹⁶⁵ Ho holmium 164,9	¹⁶⁶ Er erbium 167,3	¹⁶⁹ Tm thulium 168,9	¹⁷⁴ Yb ytterbium 173,0	¹⁷⁵ Lu lutetium 175,0
²²⁷ Ac actinium 227	²³² Th thorium 232,0	²³¹ Pa protactinium 231	²³⁸ U uranium 238,0	²³⁹ Pu plutonium 242	²⁴³ Am américium 243	²⁴⁷ Cm curium 247	²⁴⁹ Bk berkélium 249	²⁴⁹ Cf californium 249	²⁵⁴ Es einsteinium 254	²⁵⁵ Fm fermium 255	¹⁰¹ Md mendelevium 256	¹⁰² No nobélium 253	¹⁰³ Lw lawrencium 257

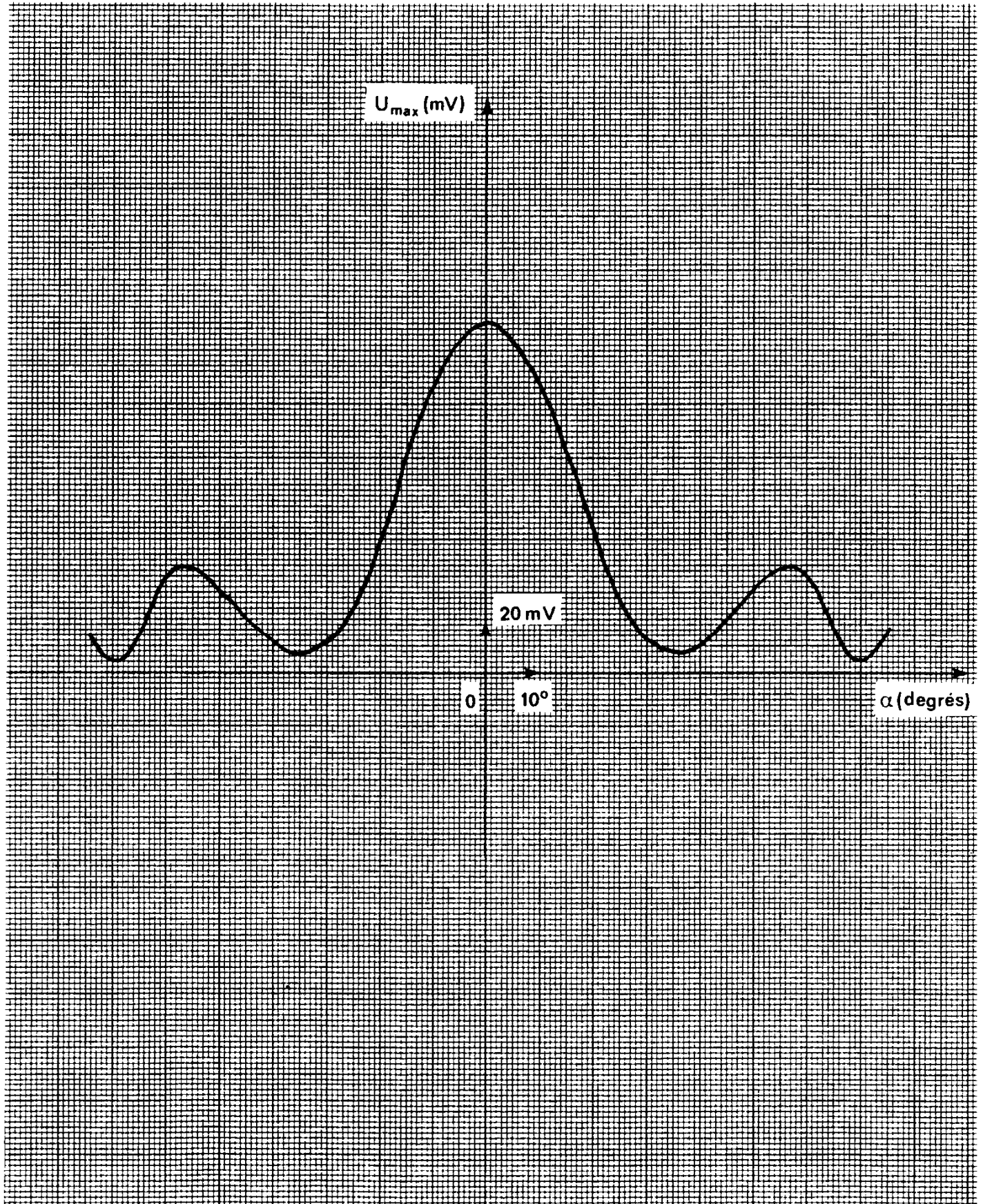
Lanthanides

Actinides

ANNEXE C.1



ANNEXE C.2



SESSION DE 1995

**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.

Le sujet est constitué de trois parties indépendantes.

Les données et les éléments d'information sont en italique.

Le candidat est tenu d'indiquer clairement la numérotation complète de chaque question devant sa réponse.

Un certain nombre de données figurent à la fin du texte.

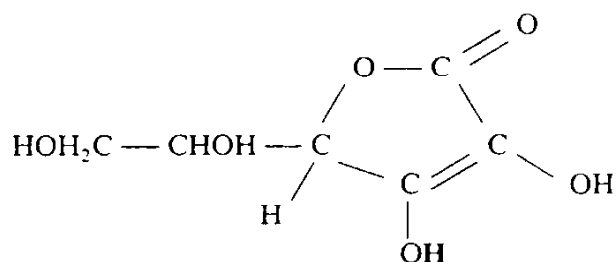
Avertissement : si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les initiatives qu'il est amené à prendre de ce fait.

I. PREMIÈRE PARTIE

Étude d'un médicament : le vitascorbol (ou vitamine C)

A. Étude générale :

Le vitascorbol est un médicament vendu sous forme de comprimé, contenant de l'acide ascorbique, ou vitamine C, de formule semi-développée :



- I.A.1. Calculer la masse molaire de l'acide ascorbique.
- I.A.2. Nommer, au moins, deux fonctions chimiques existant dans cette molécule.
- I.A.3.
- I.A.3.1. Quel est le groupement fonctionnel caractérisant les acides carboxyliques ?
- I.A.3.2. En fait, l'acidité est due à l'atome d'hydrogène imprimé en caractère gras. Justifier cette propriété.
- I.A.4.
- I.A.4.1. Qu'appelle-t-on isomérisation optique ?
- I.A.4.2. Existe-t-il des isomères optiques pour cette molécule ? Justifier votre réponse.
- I.A.5. L'acide ascorbique est une lactone (molécule résultant d'une estérification intramoléculaire). Écrire la formule semi-développée du produit chimique à partir duquel on pourrait synthétiser cette lactone (du moins théoriquement).
- I.A.6.
- I.A.6.1. L'acide lactique a pour formule $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$. Quel est le nom en nomenclature systématique de l'acide lactique ?
- I.A.6.2. En précisant l'ordre de priorité, représenter l'isomère de configuration (S) de l'acide lactique en utilisant la représentation de Newman, puis une projection de Fischer.
- I.A.6.3. Une solution d'acide lactique est stable alors qu'une solution de l'acide $\text{CH}_2\text{OH-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$ se transforme lentement.
- a. Écrire la formule semi-développée du produit qui se forme à partir de cet acide.
- b. Proposer une explication de cette différence de réactivité.

B. Dosage acido-basique :

On se propose, dans cette étude, de doser l'acide ascorbique existant dans un comprimé de vitascorbol en s'appuyant sur les propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices de ce composé chimique.

ÉTUDE D'UN SUJET DE BACCALAURÉAT

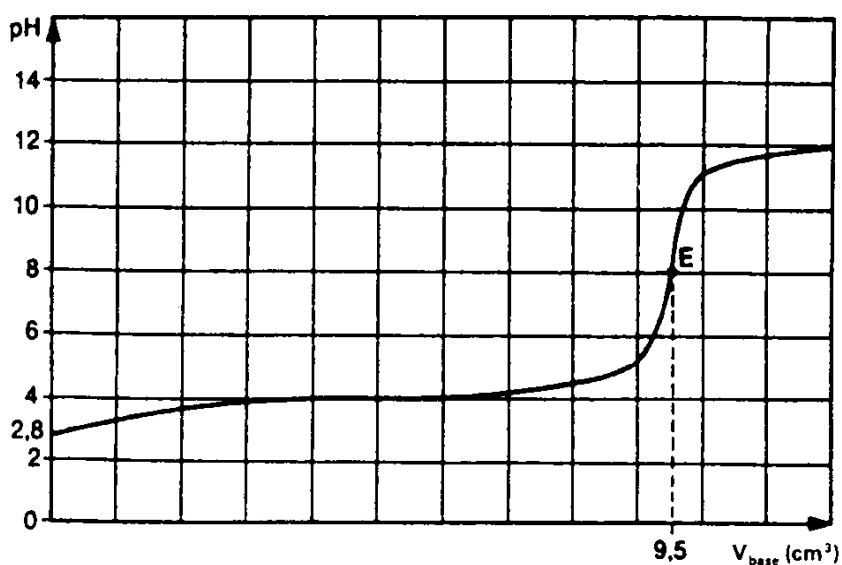
Énoncé :

La vitamine C est de l'acide ascorbique de formule $C_6H_8O_6$ que l'on considérera comme un monoacide.

On dissout un comprimé contenant cette vitamine dans 100 mL d'eau distillée et on dose cette solution A par une solution d'hydroxyde de sodium à $3,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Seules les réactions acido-basiques seront prises en compte.

On obtient la courbe ci-contre :



1. L'acide ascorbique est-il fort ou faible ? Justifier.
Écrire l'équation-bilan de sa réaction avec l'eau.
2. À l'aide de la courbe, déterminer :
 - 2.1. Le pK_a du couple acide-base étudié.
 - 2.2. La concentration de l'acide dans la solution A et la masse d'acide ascorbique dissoute dans les 100 mL.
3.
 - 3.1. Déterminer les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution A.
 - 3.2. En déduire K_a et pK_a et comparer au résultat du 2.1.
4. Calculer le facteur d'ionisation de l'acide dans la solution A. Conclure. (On rappelle que le facteur d'ionisation est le rapport du nombre de molécules ionisées au nombre de molécules mises en solution.)

I.B.1. Répondre aux questions posées dans ce sujet.

I.B.2. Comment prépareriez-vous expérimentalement la solution A (verrerie, mode opératoire...) ?

I.B.3. Quel(s) indicateur(s) coloré(s) pourrait-on utiliser dans ce dosage ?

- I.B.4. Que pensez-vous de l'intitulé « Vitascorbol 500 » inscrit sur le tube de comprimés ?
- I.B.5. Montrer que le pH de la solution A illustre la relation d'approximation classique donnant le pH en fonction du pK_a et de la concentration C de la solution.
Établir cette relation et indiquer la limite de validité de l'approximation.
- I.B.6. On se propose de déterminer comment évoluerait la courbe précédente si les concentrations de la solution A et celle d'hydroxyde de sodium étaient 100 fois plus faibles.
Calculer le pH initial, à la demi-équivalence, à l'équivalence.
Résumer les résultats par une courbe.

C. Dosage d'oxydo-réduction :

1. Préparations des solutions des réactifs :

On prépare trois solutions :

- 100 mL d'une solution aqueuse d'acide ascorbique (S_1) par dissolution d'un comprimé de « Vitascorbol 500 ». La concentration est notée C' ;
- 100 mL d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium (S_2) de concentration $C_2 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- 100 mL d'une solution aqueuse de diiode (S_3) de concentration $C_3 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

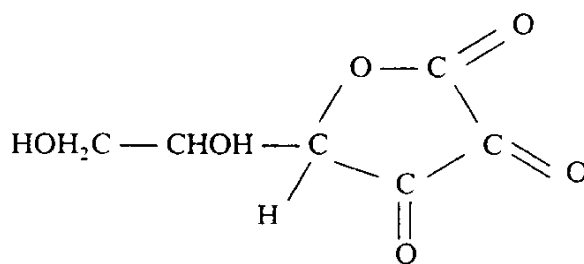
I.C.1.1. Quelle masse de thiosulfate de sodium cristallisé $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a-t-on utilisée pour préparer la solution (S_2) ?

I.C.1.2. Comment prépare-t-on pratiquement la solution aqueuse de diiode (S_3) ?

2. Dosage de la solution (S_1).

En solution aqueuse, l'acide ascorbique est un réducteur noté Red_{asc} .

Sa forme oxydée a pour formule semi-développée :



notée Ox_{asc}

- I.C.2.1. Donner les deux formules brutes de Ox_{asc} et Red_{asc} .
En déduire l'équation-bilan de la demi-réaction mettant en jeu 2 électrons dans le couple redox $\text{Ox}_{\text{asc}}/\text{Red}_{\text{asc}}$. Son potentiel standard vaut $E^\circ = 0,13 \text{ V}$.
- I.C.2.2. Dans un erlenmeyer, on introduit successivement $V' = 50 \text{ mL}$ de la solution (S_1), $V_3 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (S_3) et de l'empois d'amidon. La teinte de la solution devient bleue.
- I.C.2.2.1. Sachant que $E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$, justifier et écrire l'équation-bilan de la réaction.
- I.C.2.2.2. Que peut-on conclure, sans calcul, quant aux quantités de réactifs mises en présence ?
- I.C.2.3. On verse ensuite à la burette une partie de la solution (S_2) jusqu'au changement de teinte. On lit alors $V_2 = 23,2 \text{ mL}$.
Sachant que $E^\circ (\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$, justifier et écrire l'équation-bilan de la réaction.

- I.C.2.4. Nommer cette forme particulière de dosage.
- I.C.2.5. Écrire la relation existant entre les quantités de diiode, d'acide ascorbique et d'ion thiosulfate.
En déduire la relation entre C' , V' , C_3 , V_3 , C_2 , V_2 .
- I.C.2.6. Calculer la concentration C' .
En déduire la masse d'acide ascorbique dans un comprimé. Conclure.
- I.C.2.7. L'acide ascorbique est un additif présent dans certaines boîtes de conserves (code E300). Quel est son rôle ?

3. Dosage par potentiométrie :

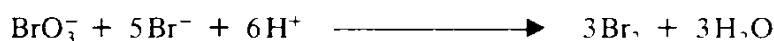
On désire maintenant réaliser le dosage de la solution (S_1) (volume $V_1 = 100$ mL) par la solution (S_2) à l'aide d'une méthode potentiométrique.

- I.C.3.1. Indiquer le matériel utilisé.
Préciser la nature des électrodes de référence et de mesure.
- I.C.3.2. Comment évolue la différence de potentiel $E_m - E_{ref} = U$ au cours du dosage ?
Donner l'allure de la courbe $U = f(V_2)$ où V_2 représente le volume de solution (S_2) ajouté.
Donnée : $E_{ref} = 0,246$ V.

II. DEUXIÈME PARTIE

Étude d'une cinétique

A. On désire étudier la réaction :



Sachant que les potentiels standards d'oxydo-réduction sont :

$$E^\circ(\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2) = 1,49 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1,07 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V},$$

II.A.1. Montrer, qu'en milieu acide, la réaction est possible.

II.A.2. Écrire les demi-équations d'oxydo-réduction mises en jeu.

II.A.3. Retrouver l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction écrite précédemment.

II.A.4. Pourrait-on utiliser l'acide chlorhydrique pour acidifier le mélange réactionnel ? Justifier.

II.A.5. L'eau de brome est une solution aqueuse de dibrome.

Définir les conditions de stabilité de cette solution (pH, température, nature du récipient, ...)

B. On désire maintenant étudier, plus particulièrement, l'influence de la concentration $[\text{BrO}_3^-]$ sur la vitesse de cette réaction.

Pour cela, on opère en présence d'un grand excès de Br^- et H^+ et on mesure la concentration en BrO_3^- à différents instants :

$t(\text{s})$	0	100	200	500	1 000	1 500	2 000
$[\text{BrO}_3^-]$ ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	10,00	9,61	9,24	8,20	6,73	5,56	4,53

II.B.1. Sachant que le volume de la solution est 100 mL, calculer les quantités de matière des réactifs mis en présence à l'instant initial (Ordres de grandeur pour H^+ et Br^-).
Nommer les produits chimiques utilisés.

II.B.2. Écrire l'expression générale de la vitesse de cette réaction en fonction des concentrations des réactifs.
Pourquoi opère-t-on avec un grand excès de Br^- et H^+ ?
Que devient alors l'expression de la vitesse ?

II.B.3.

II.B.3.1. Tracer, sur feuille de papier millimétré, la courbe $[\text{BrO}_3^-]$ en fonction du temps t .

II.B.3.2. Justifier sommairement l'allure de cette courbe.

II.B.3.3. Déterminer graphiquement les vitesses instantanées aux instants $t = 0$ et $t = 1\,000$ s.

II.B.3.4. Déterminer, à l'aide de la courbe, le temps de demi-réaction.

II.B.4.

II.B.4.1. Montrer, en vous appuyant sur une méthode graphique, que cette réaction est d'ordre 1 par rapport à BrO_3^- .

II.B.4.2. Calculer la constante apparente de vitesse, k , de la réaction.

II.B.5. Calculer la durée nécessaire pour faire disparaître 90 % des ions BrO_3^- initialement présents.

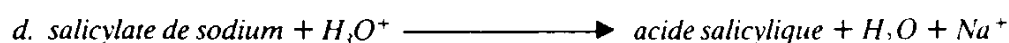
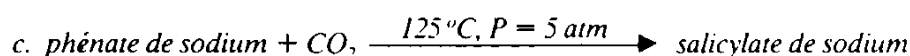
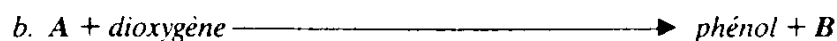
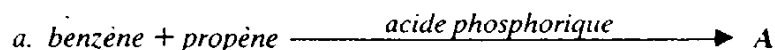
III. TROISIÈME PARTIE

Préparation. Du salicylate de méthyle

Elle se fait en deux étapes.

A. Synthèse de l'acide salicylique (acide 2-hydroxybenzoïque) :

On considère la suite des réactions chimiques :



III.A.1. Écrire les 4 équations-bilan précédentes en écrivant toutes les formules semi-développées.

III.A.2. Identifier les produits A et B.

III.A.3. Dans la réaction c, il se forme essentiellement l'isomère ortho plutôt que l'isomère para.
Justifier cette affirmation.

III.A.4. L'acide salicylique réagit sur l'anhydride éthanoïque pour former de l'aspirine (acide acétylsalicylique).
Écrire l'équation-bilan de la réaction.

B. On réalise ensuite l'estérification de l'acide salicylique (acide 2-hydroxybenzoïque) par le méthanol en présence d'acide sulfurique concentré. Cette réaction se fait à chaud.

Mode opératoire :

- Dans un ballon de 250 mL, on mélange 30,0 g d'acide salicylique et 70,0 g de méthanol (89 mL).
- On chauffe à reflux jusqu'à dissolution complète de l'acide salicylique puis on ajoute lentement 10 mL d'acide sulfurique concentré.
- On maintient le chauffage à reflux pendant 1 h 30 min. On élimine ensuite l'excès de méthanol par distillation.
- Après refroidissement, le contenu du ballon est additionné de 250 mL d'eau froide puis versé dans une ampoule à décanter.
Après décanter, on distingue 2 phases ; la phase aqueuse est éliminée.
- On additionne alors à la phase organique une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5 % et, après la fin de l'effervescence, on élimine la phase aqueuse.
- La phase organique est finalement lavée à l'eau, séparée, et séchée avec 5 g de sulfate de magnésium anhydre pendant 20 minutes.
- Après filtration puis distillation de l'ester sous pression réduite, on recueille 24,0 g de produit.

QUESTIONS

- III.B.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction d'estérification.
- III.B.2. Quels sont les caractères de ce type de réaction ? Comment peut-on augmenter le rendement en ester (2 réponses au minimum) ?
- III.B.3. Dans le cas présent, calculer les quantités de matière de réactifs mis en présence au début de l'expérience.
- III.B.4. Utilise-t-on un réactif en excès ? Lequel ? Pour quelle raison ?
- III.B.5. Pourquoi doit-on chauffer pendant 1 h 30 min ?
Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- III.B.6. Lors de la première décantation (phase 4), préciser la composition des deux phases et leur position dans l'ampoule à décanter.
- III.B.7. Quel est le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium ?
Écrire l'équation-bilan de la réaction correspondante.
- III.B.8. Pourrait-on utiliser une solution de soude à 5 % à la place de l'hydrogénocarbonate de sodium ?
Justifier la réponse.
- III.B.9. Comment procéderiez-vous pratiquement pour sécher la phase organique avec le sulfate de magnésium anhydre ?
Pourquoi filtre-t-on ensuite ?
- III.B.10. Faire un schéma de la distillation sous pression réduite.
Pourquoi utilise-t-on ici un tel procédé ?
- III.B.11. Calculer la masse théorique d'ester que l'on pouvait espérer obtenir.
- III.B.12. En déduire le rendement de la synthèse réalisée.
- III.B.13. Certains produits, utilisés dans cette préparation, sont dangereux à manipuler : citer lesquels et les raisons.

DONNÉES

Masses atomiques relatives des éléments :

$A_r(\text{H}) = 1,00$; $A_r(\text{O}) = 16,0$; $A_r(\text{C}) = 12,0$; $A_r(\text{Na}) = 23,0$; $A_r(\text{S}) = 32,0$.

Zones de virage de quelques indicateurs colorés de pH :

Phénolphtaléine : 8,0 - 9,9.

Bleu de bromothymol (2^e virage) : 6,0 - 7,6.

Héliantine : 3,1 - 4,4.

Bleu de thymol (1^{er} virage) : 1,2 - 2,8 ; (2^e virage) : 8,0 - 9,6.

Données relatives à une synthèse :

	Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Densité à 20 °C	Température de fusion	Température d'ébullition	Solubilité	Coût
Acide salicylique	138	1,44	138 °C	211 °C	À chaud dans le méthanol. Peu soluble dans l'eau.	175 F pour 1 kg
Méthanol	32	0,79	- 94 °C	65 °C		55 F pour 1 litre
Salicylate de méthyle	152	1,17	- 8 °C	223 °C	Soluble dans le méthanol. Insoluble dans l'eau.	

Acide sulfurique concentré (96 %) : $d = 1,83$; $M = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.