

Bulletin de l'Union des Physiciens

Association des professeurs de Physique et de Chimie

Cahier des concours Agrégations et CAPES 2001 : *Les corrigés*

N° 849 (2) - Décembre 2002

Administration et rédaction
44, boulevard Saint-Michel - 75270 PARIS CEDEX 06
<http://www.cnam.fr/hebergement/udp/>

Avertissement

Ce recueil des solutions de la plupart des épreuves écrites des concours de recrutement de professeurs en physique et chimie est destiné à faciliter le travail de toutes les personnes intéressées par ces épreuves et notamment des candidats à ces concours.

Nous remercions les collègues qui ont accepté de se charger de la rédaction des solutions. Ces solutions peuvent être plus ou moins détaillées selon les épreuves. En aucun cas elles ne constituent un modèle des méthodes ni des rédactions que les jurys pourraient souhaiter mais une simple aide permettant en particulier de contrôler la validité des résultats.

Ces épreuves de concours peuvent fournir l'occasion de prolongements et d'approfondissements qu'il n'est généralement pas possible aux auteurs de signaler ici autrement que par une bibliographie sommaire. Les candidats aux concours doivent pouvoir trouver ces incitations à d'intéressantes études en participant aux préparations ouvertes dans les différentes académies.

Afin de faciliter l'utilisation de ce numéro spécial, son service est inclus dans l'abonnement collectivités, tout en demeurant hors abonnement individuel. Il en est de même pour le numéro spécial comportant les énoncés correspondants. Ces deux numéros des concours sont disponibles par correspondance au siège de l'Union des Physiciens et tous les renseignements à ce sujet peuvent être obtenus sur le site de l'UdP :

<http://www.cnam.fr/hebergement/udp/>

André BOUSSIÉ et Françoise ROGER
Coordonnateurs des bulletins sur les concours

Agrégation de sciences physiques

Concours externe

OPTION PHYSIQUE

Composition de physique ♦ Session : 2001

A - Énergie, impulsion et moment cinétique du rayonnement électromagnétique

1. Énergie électromagnétique

1.1.
$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$$

1.2.
$$\begin{cases} \text{div } \vec{B} = 0 & (M_1) & \text{div } \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} & (M_3) \\ \text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} & (M_2) & \text{rot } \vec{B} = \mu_0 \left(\vec{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) & (M_4) \end{cases}$$

1.3. $0 = \text{div}(\text{rot } \vec{B})$, soit $((M_4)$ et $(M_3))$:
$$\text{div } \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0.$$

1.4. Cas ponctuel :
$$\mathcal{P} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \cdot \vec{v} = \boxed{q \vec{E} \cdot \vec{v} = \mathcal{P}}$$

Cas volumique :
$$d\mathcal{P} = \vec{j} \cdot \vec{E} \, d\tau \Leftrightarrow \boxed{\frac{d\mathcal{P}}{d\tau} = \vec{j} \cdot \vec{E}}$$

1.5. 1.5.1.
$$\frac{d}{dt} \left(\iiint_{(V)} u \, d\tau \right) = - \oint_{(S)} \vec{R} \cdot \vec{dS} - \iiint_{(V)} \vec{j} \cdot \vec{E} \, d\tau \quad (V \text{ fixe})$$

d'où :
$$\boxed{\text{div } \vec{R} + \vec{j} \cdot \vec{E} + \frac{\partial u}{\partial t} = 0}$$

1.5.2. $U(V, T) = U(V, 0)$ en régime périodique, ainsi :

$$0 = \int_0^T \mathcal{P}_{\text{rayent}} \, dt - \int_0^T \mathcal{P}_{\text{chp} - \text{mat}} \, dt \Rightarrow \boxed{\langle \mathcal{P}_{\text{rayent}} \rangle = \langle \mathcal{P}_{\text{chp} - \text{mat}} \rangle}$$

1.6. 1.6.1.
$$\boxed{\vec{R} = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0}} \quad ; \quad \boxed{u = \epsilon_0 \frac{E^2}{2} + \frac{B^2}{2\mu_0}}$$

1.6.2.
$$\text{div } \vec{R} = \frac{1}{\mu_0} \left[-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot \vec{B} - \vec{E} \cdot \mu_0 \left(\vec{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \right]$$

soit :
$$\boxed{\vec{\text{div}} R + \vec{j} \cdot \vec{E} + \frac{\partial u}{\partial t} = 0}$$
 CQFD

2. Impulsion du rayonnement électromagnétique

2.1. Impulsion cédée à la matière : approche ondulatoire

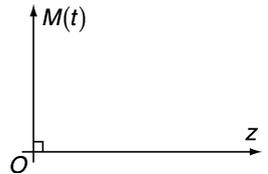
$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = q \left(\vec{E}_{(z=0, t)} + \vec{v}_{(0)} \wedge \vec{B}_{(z=0, t)} \right) + \vec{F}_{\text{autres}}$$

Ainsi :
$$\vec{\Delta p} = q \int_{t=0}^T \left(\vec{E}_{(0, t)} + \vec{v}_{(0)} \wedge \vec{B}_{(0, t)} \right) dt$$

\vec{E} est harmonique :
$$\boxed{\int_0^T \vec{E}(0, t) dt = \vec{0}}$$

$$\vec{B} = \frac{1}{c} \vec{u}_z \wedge \vec{E} \Rightarrow \boxed{\vec{v} \wedge \vec{B} = \left(\frac{\vec{v} \cdot \vec{E}}{c} \right) \vec{u}_z}$$
 par transversalité de \vec{E} .

Donc :
$$\vec{\Delta p} = \frac{u_z}{c} \int_0^T \frac{q \vec{v} \cdot \vec{E}}{p} dt = \boxed{\frac{W}{c} \vec{u}_z = \vec{\Delta p}}$$



2.2. Impulsion et énergie du photon

2.2.1.
$$E_{\text{photon}} = h\nu = \boxed{p_{\text{photon}} \cdot c}$$

2.2.2. À la question 2.1., **chaque photon absorbé** fournit à la matière l'impulsion

$$\boxed{p = \frac{E_{\text{photon}}}{c} \vec{u}_z}$$
, d'où la **cohérence des résultats**.

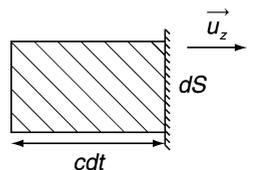
2.3. Pression de radiation sur une surface parfaitement réfléchissante

2.3.1. 2.3.1.α. $d^2 N = \frac{n}{2} dS c dt$ (n : nombre total de photons par unité de volume).

$$d^2 \vec{p} = 2 \frac{h\nu}{c} \vec{u}_z d^2 N = \boxed{n h\nu dS dt \vec{u}_z}$$

d'où :
$$\vec{dF} = nh\nu d\vec{S}$$

et :
$$\boxed{P = nh\nu = u}$$



2.3.1.β. Pour chaque valeur de ν , on a la relation $P = u$; par **sommation des contributions**, la forme de la relation est donc conservée.

2.3.2. $\vec{\Delta p}$ cédée par un photon est affectée d'un facteur $\cos \theta$, de même que le volume du cylindre.

Ainsi :
$$P = u \cdot \cos^2 \theta$$

2.3.3.
$$P = u \overline{\cos^2 \theta}$$

or :
$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{3} (\overline{\cos^2 \theta} + \overline{\cos^2 \theta'} + \overline{\cos^2 \theta''}) = \frac{1}{3}$$

Ainsi :
$$P = \frac{1}{3} u$$

2.3.4. 2.3.4.α.
$$U(T, V) = u_{(T)} \cdot V \Rightarrow dU = V u'_T dT + u_{(T)} dV$$

2.3.4.β.
$$dU = T dS - PdV \text{ avec } P = \frac{1}{3} u$$

donc :
$$dS = V \frac{u'}{T} dT + \frac{4}{3} \frac{u}{T} dV$$

2.3.4.γ. Par le théorème de Cauchy-Schwartz appliqué à $S_{(T, V)}$:

$$\frac{u'}{T} = \frac{4}{3} \left(\frac{u'}{T} - \frac{u}{T^2} \right) \Rightarrow \frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T}$$

et :
$$u(T) = AT^4$$

3. Collisions élastiques photons-électrons

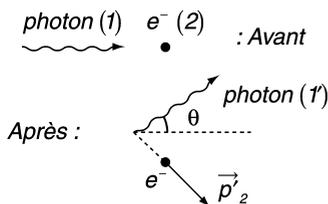
3.1. Effet Compton

3.1.1. L'énergie d'ionisation correspondante doit être très faible devant l'énergie des photons incidents.

3.1.2.
$$\vec{p}_1 + \vec{0} = \vec{p}'_1 + \vec{p}'_2 \tag{1}$$

et :
$$p_1 c = mc^2 = E'_2 + p'_1 c \tag{2}$$

avec :
$$E'^2_2 = p'^2_2 c^2 + m^2 c^4$$



(1)
$$\Rightarrow p'^2_2 = p_1^2 + p'^2_1 - 2 p_1 p'_1 \cos \theta$$

(2)
$$\Rightarrow p'^2_2 = \frac{E'^2_2}{c^2} - m^2 c^2 = ((p_1 - p'_1) + mc)^2 - m^2 c^2$$

$$\text{d'où : } \cos\theta = mc(p_1^{-1} - p_2^{-1}) + 1 \Rightarrow \boxed{\delta\lambda = \lambda' - \lambda = \lambda \cdot (1 - \cos\theta)}$$

$$3.1.3. \quad 3.1.3.a. \quad \frac{\delta\lambda}{\lambda} \sim \frac{\lambda}{\lambda} = \frac{h}{\lambda mc} = \boxed{\frac{h\nu}{mc^2} \ll 1} \quad \text{si } \boxed{h\nu \ll mc^2}$$

3.1.3.b. Dans ce cas, le photon voit son impulsion \vec{p} varier, **sans céder pratiquement d'énergie.**

3.2. Diffusion Thomson

$$3.2.1. \quad \delta\lambda = 0$$

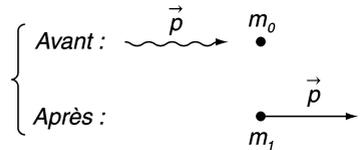
3.2.2. Il y a interaction avec des électrons plus liés, donc avec l'ensemble du réseau ; $\lambda' \ll \lambda$; le choc est alors quasi-élastique, comme au § 3.1.3.

4. Collisions inélastiques photons-matière

4.1. Absorption de photon

$$4.1.1. \quad (\vec{\mathcal{P}} + \vec{\mathcal{P}}_0)^2 = \vec{\mathcal{P}}_1^2$$

soit : $E_0^2 + 2 h\nu E_0 = E_1^2$



4.1.2.

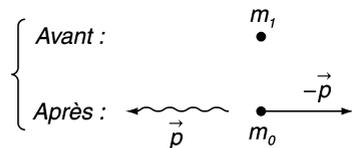
$$\boxed{\frac{\Delta\nu}{\nu_{01}} = \frac{h\nu_{01}}{2 m_0 c^2}}$$

4.2. Émission de photons

$$4.2.1. \quad (\vec{\mathcal{P}}_1 - \vec{\mathcal{P}})^2 = \vec{\mathcal{P}}_0^2$$

d'où :

$$\text{de même : } \boxed{\nu' = \nu_{01} \left(1 - \frac{h\nu_{01}}{2 m_1 c^2} \right)}$$



4.2.2.

$$\boxed{\frac{\Delta\nu'}{\nu_{01}} = - \frac{h\nu_{01}}{2 m_1 c^2}}$$

4.3. Expérience de résonance optique

4.3.1. Pour un nucléon, $E_0 \sim 1 \text{ GeV}$; pour un noyau dont le nombre de masse est de l'ordre de la dizaine, $E_0 \sim 10 \text{ GeV}$

Pour une transition optique, $h\nu \sim 1 \text{ eV}$.

Ainsi :

$$\frac{h\nu_{01}}{mc^2} \sim 10^{-10}$$

4.3.2.
$$mv^2 \sim k_B \cdot T \Rightarrow \frac{v}{c} \sim \left(\frac{k_B T}{mc^2} \right)^{1/2} \sim 10^{-6}$$

4.3.3. **Les déplacements des fréquences** sont donc très **inférieurs aux largeurs Doppler**, d'où la possibilité de mener des expériences de résonance optique sur des vapeurs, puisqu'il y a recouvrement.

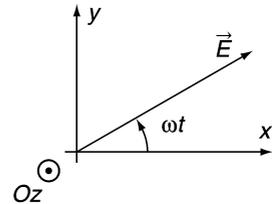
5. **Moment cinétique de rayonnement : approche ondulatoire**

5.1. 5.1.1.
$$\sigma_{Oz} = \vec{u}_z \cdot \int_0^T \vec{\Gamma}_0 dt$$

 d'où :
$$\sigma_{Oz} - \sigma_{Oz} = \vec{u}_z \cdot \int_0^T (\vec{\Gamma}_{0'} - \vec{\Gamma}_0) dt$$

et :
$$\sigma_{Oz} - \sigma_{Oz} = \vec{u}_z \cdot \left[\int_0^T \vec{F} dt \wedge \vec{OO}' \right]$$

$$= \Delta \vec{p}$$



Ainsi : $\sigma_{Oz} - \sigma_{Oz} = 0$ puisque $\Delta \vec{p} \parallel \vec{u}_z$ (cf. § A.2.1.)

5.1.2. $(\vec{v} \wedge \vec{B})$ étant parallèle à Oz :

$$\sigma_{Oz} = q \int_0^T \left(\vec{OM} \wedge \vec{E}_{(0,t)} \right) \cdot \vec{u}_z = -q \int_0^T \vec{OM} \cdot \left(\vec{u}_z \wedge \vec{E}_{(0,t)} \right) dt$$

5.2. 5.2.1.
$$\frac{d\vec{E}_{(0,t)}}{dt} = \omega \vec{u}_z \wedge \vec{E}_{(0,t)}$$

5.2.2.
$$\int_0^T \vec{OM} \cdot \left(\vec{u}_z \wedge \vec{E} \right) dt = \frac{1}{\omega} \int_0^T \vec{OM} \cdot \frac{d\vec{E}_{(0,t)}}{dt} dt$$

$$\text{soit : } \sigma_{Oz} = -\frac{q}{\omega} \left[\underbrace{\left[\overrightarrow{OM} \cdot \overrightarrow{E} \right]}_{=0} - \int_0^T \overrightarrow{E}_{(0,0)} \cdot \overrightarrow{v} dt \right] = \boxed{\frac{1}{\omega} \int_0^T q \overrightarrow{E} \cdot \overrightarrow{v} dt}$$

$$\text{Bilan : } \boxed{\sigma_{Oz} = \frac{W}{\omega}}$$

5.2.3. Cette dernière relation doit être vérifiée pour chaque photon associé à cet état de polarisation : $\boxed{\sigma_{Oz_{\text{phot}}} = +\hbar}$ pour la polarisation circulaire gauche.

5.3. Pour l'état de polarisation circulaire droite :

$$\frac{d\overrightarrow{E}_{(0,0)}}{dt} = -\omega u_z \wedge \overrightarrow{E}_{(0,0)}$$

$$\text{d'où : } \boxed{\sigma_{Oz_{\text{phot}}} = -\hbar}$$

5.4. L'état de polarisation rectiligne est superposition cohérente des deux états précédents, la mesure de σ_{Oz} d'un photon donnera les **deux résultats équiprobables** $+\hbar$ et $-\hbar$.

B - Approche classique du magnétisme atomique

1. Moment magnétique orbital électronique

$$1.1. \quad \overrightarrow{\mathcal{M}} = \frac{1}{2} \overrightarrow{OM} \wedge q \overrightarrow{v} \quad ; \quad \overrightarrow{\sigma}_0 = \overrightarrow{OM} \wedge m_e$$

$$\text{donc : } \quad \overrightarrow{\mathcal{M}} = \gamma \overrightarrow{\sigma}_0$$

$$\text{avec : } \quad \gamma = \frac{q}{2m_e} = \boxed{-\frac{e}{2m_e} = \gamma}$$

$$1.2. \quad \boxed{\gamma = -8,793 \cdot 10^{10} \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}} \quad (\text{ou C} \cdot \text{kg}^{-1})$$

2. Théorème de Larmor

$$2.1. \quad \text{Deux méthodes } \left\{ \begin{array}{l} \text{Heisenberg } m_e \omega^2 r \sim \hbar \\ \text{RFD } m_e \omega^2 r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \end{array} \right. ; \quad \boxed{\omega_c \sim 10^{16} \text{ rad.s}^{-1}}$$

$$2.2. \quad \overrightarrow{B}_o = B_o u_z$$

$$2.2.1. \quad m_e a_r = q \left(\overrightarrow{v}_r + \overrightarrow{\Omega} \wedge \overrightarrow{OM} \right) \wedge \overrightarrow{B}_o + \overrightarrow{F}_{el} + \overrightarrow{F}_{in\text{ ext}} + \overrightarrow{F}_{in\text{ cor}}$$

$$\vec{F}_{in\ cor} = -2 m_e \vec{\Omega} \wedge \vec{v} \mathcal{R}$$

$$\vec{\Omega}_L \text{ vérifie donc : } q \vec{B} + 2 m_e \vec{\Omega}_L = \vec{0} \Rightarrow \boxed{\vec{\Omega}_L = + \frac{e}{2m_e} \vec{B}_o}$$

2.2.2. 2.2.2.α.

$$\boxed{\|\vec{\Omega}_L\| = 8,793.10^{10} \text{ rad.s}^{-1}}$$

2.2.2.β. $\boxed{\Omega_L \ll \omega_e}$ (rapport de l'ordre de 10^{-5}).

La force magnétique est perturbatrice.

$$2.3. \quad q \vec{B}_o = -2 m_e \vec{\Omega}_L \Rightarrow q (\vec{\Omega}_L \wedge \vec{OM}) \wedge \vec{B}_o = 2 m_e \vec{\Omega}_L \wedge (\vec{\Omega}_L \wedge \vec{OM})$$

En outre, $\vec{F}_{in\ ext} = -m_e \vec{\Omega}_L \wedge (\vec{\Omega}_L \wedge \vec{OM})$, donc :

$$m_e \vec{a} \mathcal{R}_L = \vec{F}_{el} + m_e \vec{\Omega}_L \wedge (\vec{\Omega}_L \wedge \vec{OM}) = \boxed{\vec{F}_{el} - m_e \Omega_L^2 \vec{H}_M}$$

où H est la projection orthogonale de M sur Oz .

Le rapport des deux normes est de l'ordre de $\boxed{\left(\frac{\Omega_L}{\omega_e}\right)^2 < 10^{-10}}$, d'où la conclusion.

3. Effet Zeeman classique

3.1. $Z(t)$ correspond au mouvement rectiligne sinusoïdal.

Par ailleurs,
$$\cos \theta = \frac{1}{2} (e^{i\theta} + e^{-i\theta})$$

donc :
$$\underline{X} = (X + iY) = \frac{X_o}{2} (e^{i(\omega_e t + \alpha)} + e^{-i(\omega_e t + \alpha)}) + i \frac{Y_o}{2} (e^{i(\omega_e t + \beta)} + e^{-i(\omega_e t + \beta)})$$

soit :
$$\boxed{\underline{X} = A e^{i(\omega_e t + \alpha)} + B e^{-i(\omega_e t + \beta)}}$$

Avec :
$$A e^{i\alpha} = \frac{1}{2} (X_o e^{i\alpha_o} + i Y_o e^{i\beta_o}) \quad \text{et} \quad B e^{i\beta} = \frac{1}{2} (X_o e^{i\alpha_o} + i Y_o e^{-i\beta_o})$$

Revenons à :
$$\boxed{\underline{X} = A e^{i(\omega_e t + \alpha)} + B e^{-i(\omega_e t + \beta)}}$$

Le premier terme correspond à un **mouvement circulaire gauche** ;

le second terme correspond à un **mouvement circulaire droit**.

3.2. 3.2.1. Le mouvement rectiligne est le même dans (\mathcal{R}_o) ; la fréquence correspondante vaut :

$$\boxed{\nu = \nu_e}$$

Pour le **mouvement tournant**, dans (\mathcal{R}_L) , dans le **sens trigonométrique** :

$$\omega_{\text{to}} = \omega_e + \Omega_L \Rightarrow \boxed{\nu_+ = \nu_e + \frac{eB_o}{4\pi m_e}}$$

Pour celui tournant dans le **sens horaire** :

$$\omega_{\text{ho}} = \omega_e - \Omega_L \quad \text{d'où} \quad \boxed{\nu_- = \nu_e - \frac{eB_o}{4\pi m_e}}$$

3.2.2.
$$\frac{\Delta\nu}{B_o} = \frac{e}{2\pi m_e} = \frac{|\gamma|}{\pi} = 2,799.10^{10} \text{ Hz.T}^{-1}$$

soit :
$$\boxed{2,799.10^4 \text{ MHz.T}^{-1}}$$

3.3. 3.3.α. Ce modèle classique donne le **bon ordre de grandeur**.

3.3.β. Le nombre de raies observées expérimentalement **n'est pas nécessairement égal à 3**, par contre.

3.4. 3.4.2. 3.4.2.α.

$$P_{RS} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda_{\text{mini}}} = pF$$

avec : $\boxed{p = \frac{2e'}{\lambda}}$, en incidence normale et $\boxed{F = \pi \frac{R^{1/2}}{1-R}}$.

$$\frac{\Delta\lambda_{\text{mini}}}{\lambda} = \frac{1}{pF} = \frac{\lambda}{2e'F} \Leftrightarrow \boxed{\frac{\Delta\lambda_{\text{mini}}}{\lambda^2} = \frac{1}{2e'F}}$$

Puisque $\nu = \frac{c}{\lambda}$, le décalage Zeeman $\Delta\lambda$ vérifie $\boxed{c \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} = \Delta\nu = \frac{|\gamma|}{\pi} B_o}$.

Ainsi :
$$\frac{\Delta\lambda_{\text{zeem}}}{\Delta\lambda_{\text{mini}}} = \frac{|\gamma| B_o \cdot 2e'F}{\pi \cdot c} \sim \boxed{600}$$

Comme attendu, la **séparation est aisée**, de ce point de vue.

3.4.2.β.
$$p = \frac{2e'}{\lambda} = \frac{2e'}{c} \nu \Rightarrow \boxed{\Delta p = \frac{e'}{c} \Delta\nu = \frac{e'}{c} \frac{|\gamma|}{\pi} B_o}$$

$\boxed{\Delta p = 0,93}$: il y a quasiment décalage d'une frange.

3.4.2.γ. Lorsque e' passe de 0 à 1 cm, les systèmes d'**anneaux se décalent progressivement**, symétriquement par rapport aux anneaux de la raie centrale, quand elle existe.

C - Approche classique de la résonance magnétique

I. Effet gyroscopique

1.1.
$$\vec{R} = \overrightarrow{\text{grad}}_{\mathcal{M}} (\mathcal{M} \cdot \vec{B}_o) = \vec{0} \text{ car } \vec{B}_o \text{ est uniforme.}$$

1.2. 1.2.1. 1.2.1.α. $\boxed{\vec{\Gamma}_o = \vec{\mathcal{M}} \wedge \vec{B}_o}$ (valeur indépendante du choix de 0, ici).

1.2.1.β. $\boxed{E_p = - \vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}_o}$

1.2.2. E_p extrêmeale $\Rightarrow \vec{\mathcal{M}} // \vec{B}_o$.
 E_p minimale \Rightarrow même sens.

1.3. 1.3.1. $\frac{d\vec{\sigma}_o}{dt} = \vec{\mathcal{M}} \wedge \vec{B}_o \Rightarrow \frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} = \gamma \vec{\mathcal{M}} \wedge \vec{B}_o$

Ainsi : $\frac{d}{dt} (\vec{\mathcal{M}}^2) = 2 \vec{\mathcal{M}} \cdot \frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} = 0$ donc $\boxed{\|\vec{\mathcal{M}}\| = cste}$

1.3.2. 1.3.2.α. $\frac{d\mathcal{M}_z}{dt} = \frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} \cdot \vec{u}_z = \boxed{\gamma (\vec{\mathcal{M}} \wedge \vec{B}_o) \cdot \vec{u}_z = 0}$ puisque $\vec{B}_o // \vec{u}_z$

Donc : $\boxed{\mathcal{M}_z = cste}$

1.3.2.β. $cste = \mathcal{M}_z = \mathcal{M} B_o \cos \theta$ avec $\mathcal{M} = cste$

Donc : $\boxed{\theta = cste}$

$\vec{\mathcal{M}}$ engendre donc un tronç de cône d'axe $(0, \vec{B}_o)$: il y a précession.

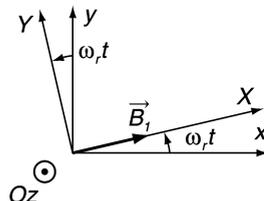
1.4. 1.4.1. $\frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} = - \gamma \vec{B}_o \wedge \vec{\mathcal{M}} \Rightarrow \boxed{\vec{\omega}_o = - \gamma \vec{B}_o}$

1.4.2. $\gamma = \gamma_{class} = - \frac{e}{2m_e}$; $\boxed{\vec{\omega}_o = + \frac{e}{2m_e} \vec{B}_o = \vec{\Omega}_L}$

2. Première interprétation « classique » d'une expérience de résonance paramagnétique électronique

2.1. $\left. \frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} \right|_{R_0} = \gamma \left. \frac{d\vec{\sigma}}{dt} \right|_{R_0} = \gamma \vec{\mathcal{M}} \wedge (\vec{B}_o + \vec{B}_1)$

soit : $\boxed{\left. \frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} \right|_{R_0} = (\vec{\omega}_o + \vec{\omega}_1) \wedge \vec{\mathcal{M}}}$

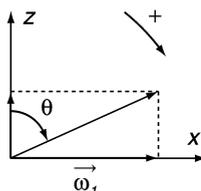


2.2. $\left. \frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} \right|_{R_0} = \left. \frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} \right|_{R_1} + \omega_r \vec{u}_z \wedge \vec{\mathcal{M}}$

d'où :
$$\left. \frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} \right)_{R_1} = \left[(\omega_0 - \omega_r) \vec{u}_z + \vec{\omega}_1 \right] \wedge \vec{\mathcal{M}} = \boxed{(\vec{\omega}_1 - \Delta\vec{\omega}) \wedge \vec{\mathcal{M}}}$$

- 2.3. 2.3.1. $\vec{\Delta\omega}$ est fixe dans (R_1) (et dans (R_0)) ;
 $\vec{\omega}_1 = -\gamma \vec{B}_1$ est fixe dans (R_1) .

Donc : $(\vec{\omega}_1 - \Delta\vec{\omega})$ est fixe dans (R_1) .

2.3.2.
$$\tan \theta = \frac{\omega_1}{-\Delta\omega} = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega_r} \quad -\Delta\vec{\omega}$$


- 2.4. Dans (R_1) , $\vec{\mathcal{M}}$ précesse autour du vecteur constant $(\vec{\omega}_1 - \Delta\vec{\omega})$.

\mathcal{M}_z n'oscillera entre $-\mathcal{M}'$ et $+\mathcal{M}'$ que si $\theta = \frac{\pi}{2}$, soit si $\Delta\omega = 0$, ou bien : $\boxed{\omega_r = \omega_0}$.

2.5.
$$\left. \frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} \right)_{R_1} = \vec{\omega}_1 \wedge \vec{\mathcal{M}} \Rightarrow \boxed{T = \frac{2\pi}{|\omega_1|} = \frac{2\pi}{|\gamma| B_1}}$$

- 2.6. L'effet des phénomènes de relaxation sera faible pendant les premières pseudo-périodes si :

$$\boxed{\tau \gg T = \frac{2\pi}{|\gamma| \cdot B_1}} \Rightarrow \boxed{B_1 \gg \frac{2\pi}{|\gamma| \cdot \tau}}$$

- 2.7. \vec{B}_2 est la somme de \vec{B}_1 et de son symétrique \vec{B}'_1 par rapport au plan xOz.

Dans (R_1) , lorsque $\Delta\omega = 0$, on aura $\left. \frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} \right)_{R_1} = (\vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_2) \wedge \vec{\mathcal{M}}$, avec $\boxed{\|\vec{\omega}_1\| = \|\vec{\omega}_2\| = |\gamma| B_1}$,

$\vec{\omega}_2$ tournant, dans ce référentiel, à la vitesse angulaire $\boxed{-2\omega_r}$. Comme ω_r , égale à ω_0 , est très grande devant ω_1 , et puisque le temps de réponse de $\vec{\mathcal{M}}$ à \vec{B}_1 et \vec{B}'_1 est de l'ordre de $\frac{2\pi}{\omega_1}$, l'action

de \vec{B}'_1 peut donc être réduite à sa valeur moyenne, qui est nulle.

Ainsi, $\vec{\mathcal{M}}$ ne « verra » que la composante \vec{B}_1 de \vec{B}_2 .

3. Prise en compte de la relaxation dans l'étude de la résonance magnétique

3.1.
$$\left. \frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} \right)_{R_1} = \left. \frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dt} \right)_{R_0} - \vec{\omega}_r \wedge \vec{\mathcal{M}} = (\vec{\omega}_1 - \Delta\vec{\omega}) \wedge \vec{\mathcal{M}} + \frac{\vec{\mathcal{M}}_0 - \vec{\mathcal{M}}}{\tau}$$

$$\boxed{\frac{du}{dt} = \Delta\omega \cdot v - \frac{u}{\tau}} \quad ; \quad \boxed{\frac{dv}{dt} = -\omega_1 \mathcal{M}_z - \Delta\omega \cdot u - \frac{v}{\tau}}$$

et :

$$\boxed{\frac{d\mathcal{M}_z}{dt} = \omega_1 v + \frac{\mathcal{M}_0 - \mathcal{M}_z}{\tau}}$$

3.2.
$$\boxed{v = -\mathcal{M}_0 \frac{\omega_1 \tau}{1 + (\Delta\omega \cdot \tau)^2 + (\omega_1 \tau)^2}} \quad ; \quad \Delta\omega = \omega_r - \omega_0$$

3.2.1. 3.2.1.α. Le **centre** de cette Lorentzienne $v = f(\omega_r)$ est en $\omega_r = \omega_0 = -\gamma B_0$; ω_0 est donc mesurable ; B_0 étant mesurable, on peut accéder à la valeur de γ . En mesurant, pour une valeur suffisamment faible, et connue, de B_1 la demi-largeur à mi-hauteur de cette Lorentzienne (de valeur $\sqrt{\frac{1}{\tau^2} + \gamma^2 B_1^2}$), on peut **également accéder à la valeur de τ** .

3.2.1.β.
$$\omega_0 = |\gamma| B_0 \Leftrightarrow \boxed{v_0 = \frac{|\gamma|}{2\pi} B_0 \approx 1,4 \cdot 10^{10} \text{ Hz}}$$

si $B_0 = 1 \text{ T}$; on est dans le domaine des **ondes centimétriques**.

3.2.2. Au centre de la résonance, $u = 0$ et le flux $\phi(t)$ est proportionnel à $v e^{i\omega t}$. L'amplitude $|e|$ est donc proportionnelle à $\boxed{\omega_0 |v| = \frac{\omega_0 \mathcal{M}_0 \omega_1 \tau}{1 + (\omega_1 \tau)^2}}$. ω_0 et \mathcal{M}_0 étant proportionnels à B_0 , cette **amplitude est donc proportionnelle à B_0^2** .

3.2.3. 3.2.3.α.
$$|v|_{\max} = \frac{\mathcal{M}_0 \omega_1 \tau}{1 + (\omega_1 \tau)^2} = \frac{\mathcal{M}_0}{\frac{1}{x'} + x'}$$
 avec $x' = \omega_1 \tau$ ou $x' = -\gamma B_1 \tau > 0$
 $|v|_{\max}$ dépend donc de B_1 .

3.2.3.β. La valeur optimale de B_1 correspond à $x' = 1$, soit $\boxed{B_1 = \frac{1}{|\gamma| \tau}}$.

Alors :
$$\boxed{|v|_{\max} = \frac{\mathcal{M}_0}{2}}$$

3.2.4. Si $\omega_1 \tau \gg 1$, $|v|_{\max} \approx \frac{\mathcal{M}_0}{\omega_1 \tau} \ll \mathcal{M}_0$. Pour autant, la résonance a un effet, puisque, en régime établi, $\mathcal{M}_0 - \mathcal{M}_z = -\omega_1 \tau v \approx \mathcal{M}_0$ si $\omega_r = \omega_0$.

De même $|u|_{\max} = \frac{\mathcal{M}_0 \omega_1 \tau}{2 [1 + (\omega_1 \tau)^2]^{1/2}}$ (valeur atteinte pour $\Delta\omega = \left(\frac{1}{\tau^2} + \omega_1^2\right)^{1/2}$, **vaut**
dra sensiblement $\frac{\mathcal{M}_0}{2}$ si $\omega_1 \tau \gg 1$).

3.3.
$$\boxed{\vec{P} = \vec{\Gamma}_0 \cdot \vec{\omega}_r} = \omega_r \Gamma_{oz} = \omega_r (-B_1 \cdot v) = \boxed{B_1 \omega_r \frac{\mathcal{M}_0 \omega_1 \tau}{1 + (\Delta\omega\tau)^2 + (\omega_r \tau)^2}}$$

3.4. 3.4.1.
$$\delta\gamma_{\text{mini}} \cdot B_0 = \Delta\omega_{\text{mini}} = \frac{1}{\tau}$$

soit :
$$\boxed{\delta\gamma_{\text{mini}} = \frac{1}{\tau B_0} = 0,426 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

3.4.2. $\frac{\delta\gamma_{\text{mini}}}{\gamma}$ est de l'ordre de 10^{-9} ; c'est l'acuité **des raies de résonance** et la possibilité de mesure très précise des fréquences qui permettent la grande richesse des applications de la RMN.

3.4.3. La détection possible du moindre glissement de la fréquence RMN caractéristique d'un type de noyau, à B_0 donné, permet d'**identifier le groupement** (radical, molécule, in) auquel on a affaire : **le champ magnétique perçu par le noyau diffère plus ou moins de B_0** , selon l'**importance** de l'effet de blindage dû à l'environnement.

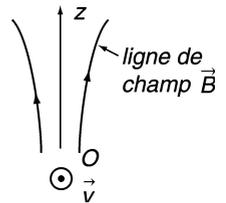
D - Quantification des moments cinétiques

I. Expérience de Stern et Gerlach

1.1. Les atomes doivent, sur leur trajectoire, percevoir un champ \vec{B} inhomogène, de composante B_z fonction de z :

$$\vec{F} = \text{grad} \left(\left(\vec{\mathcal{M}} \right) \cdot \vec{B} \right) \underset{T_{\text{Larmor}} \ll T_{\text{transi}}}{\approx} \text{grad} \left(\mathcal{M}_z B_z \right)$$

soit :
$$\boxed{\vec{F} = \mathcal{M}_z \frac{dB_z}{dz} \vec{u}_z}$$



1.2.
$$\frac{Y}{L} \approx \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{F \cdot (\ell / v_0)}{mv_0} \sim \frac{\mu_B \cdot \frac{dB_z}{dz} \ell}{mv_0^2}$$

ou bien :
$$\boxed{Y \approx \frac{e \hbar \frac{dB_z}{dz} \cdot \ell L}{4 m_e k_B T} \sim 10^{-2} \text{ m} = 1 \text{ cm}}$$

1.3. 1.3.1. Avec les atomes d'argent, on obtient deux taches, correspondant à :

$$\boxed{\mathcal{M}_z = \pm \mu_B}$$

1.3.2. Ces deux taches étaient **symétriques** par rapport à celle obtenue en champ nul.

1.4. $\mathcal{M}_z = \frac{g}{=2} \gamma_{class} \cdot \hbar \cdot m_s = \boxed{\pm \mu_B}$, dans ce cas.

2. Règles de quantification des moments cinétiques

2.1. Les résultats possibles de la mesure de J^2 sont du type $J \cdot (J + 1)$, où J est un nombre entier positif ou nul, ou demi-entier positif.

2.2. Les résultats possibles de la mesure de J_z sont du type m_j , avec $-J \leq m_j \leq +J$ (soit $2J + 1$ valeurs possibles pour m_j , à J donné).

3. Facteur de Landé

3.1. $g = 1$

3.2. $g = 2$

3.3. 3.3.1. $|L - S| \leq J \leq L + S$

3.3.2. Pour $(\vec{L})^2$: $L \cdot (L + 1)$

Pour $(\vec{S})^2$: $S \cdot (S + 1)$

3.4. 3.4.1. $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \Rightarrow \frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{d\vec{L}}{dt} + \frac{d\vec{S}}{dt} = a \left[\vec{S} \wedge \vec{L} + \vec{L} \wedge \vec{S} \right] = \vec{0}$

3.4.2. Comme \vec{J} est constant : $\frac{d}{dt} (\vec{L} \cdot \vec{J}) = \vec{J} \cdot \frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{J} \cdot (a\vec{S} \wedge \vec{L})$

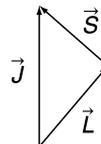
soit : $\boxed{\frac{d}{dt} (\vec{L} \cdot \vec{J}) = \vec{J} \cdot (a\vec{J} \wedge \vec{L}) = 0}$

De même : $\boxed{\frac{d}{dt} (\vec{S} \cdot \vec{J}) = \vec{J} \cdot (a\vec{L} \wedge \vec{S}) = \vec{J} \cdot (a\vec{J} \wedge \vec{S}) = 0}$

3.4.3. $\frac{d\vec{L}}{dt} = a\vec{S} \wedge \vec{L} = a\vec{J} \wedge \vec{L} \Rightarrow \boxed{\vec{\Omega} = a\vec{J}}$

De même : $\frac{d\vec{S}}{dt} = a\vec{L} \wedge \vec{S} = a\vec{J} \wedge \vec{S} \Rightarrow \boxed{\vec{\Omega}' = a\vec{J}}$

3.4.4. $\vec{L} + 2\vec{S} = \vec{J} + \vec{S}$, avec \vec{J} constant.



Donc :
$$\left\langle \vec{L} + 2\vec{S} \right\rangle = \vec{J} + \vec{S}_{//} = \boxed{\vec{J} + \frac{(\vec{S} \cdot \vec{J}) \vec{J}}{J^2}}$$

3.4.5.
$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \Rightarrow \boxed{\vec{L} = \vec{J} - \vec{S}}$$

soit :
$$L^2 = J^2 + S^2 - 2\vec{J} \cdot \vec{S}$$

d'où :
$$\boxed{\vec{J} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]}$$

3.4.6.
$$\left\langle \vec{\mathcal{M}} \right\rangle = \gamma \not\parallel \vec{J} = g \gamma_{class} \not\parallel \vec{J}$$

et :
$$\left\langle \vec{\mathcal{M}} \right\rangle = \gamma_{class} \left\langle \vec{\sigma}_L + 2\vec{\sigma}_S \right\rangle = \gamma_{class} \not\parallel \left\langle \vec{L} + 2\vec{S} \right\rangle$$

Ainsi :
$$g\vec{J} = \left\langle \vec{L} + 2\vec{S} \right\rangle = \vec{J} + \frac{(\vec{S} \cdot \vec{J}) \vec{J}}{J^2} \quad \text{ou} \quad \boxed{g = 1 + \frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{J^2}}$$

soit :
$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

3.5. 3.5.1. Si $|\gamma B_0| \ll aJ$, \vec{L} et \vec{S} précessent « rapidement » autour de \vec{J} , lui-même précessant « lentement » autour de \vec{B}_0 .

3.5.2. Sur une période de précession de \vec{L} et \vec{S} , $\left\langle \vec{\mathcal{M}} \right\rangle$ et $\left\langle \vec{\sigma} \right\rangle$ sont pratiquement toutes deux parallèles à \vec{J} , mais sur des durées plus importantes, les valeurs moyennes de $\vec{\mathcal{M}}$ et de $\vec{\sigma}$ sont parallèles à \vec{B}_0 .

4. Retour sur l'expérience de Stern et Gerlach

Ag : $1s^2$; $2s^2, 2p^6$; $3s^2, 3p^6, 3d^{10}$; $4s^2, 4d^{10}$; $5s^1$

4.1 4.1.1. Il y a, dans la seule sous-couche non saturée, la $5s$, un seul électron ; donc :

$$\boxed{L = 0, \quad S = \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad J = \frac{1}{2}}$$

4.1.2.
$$\underbrace{\quad}_{2S+1=2} \overbrace{2S}^{L=0} \frac{1}{J = \frac{1}{2}}$$

4.2. $m_j = \pm \frac{1}{2}$, $g = 2$; il y a deux taches (correspondant aux deux valeurs de m_j) soit :

$$\boxed{\Delta \mathcal{M}_z = 2 \cdot \gamma_{class} \cdot m_j \hbar = \pm \mu_B \hbar} \quad \text{avec} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

4.3. Avec des vapeurs de métaux alcalins, on a, là encore, un seul électron célibataire, situé sur une sous-couche s, donc **L, S et J ont mêmes valeurs que pour l'argent**. L'expérience de Stern et Gerlach donnera, là encore, **deux taches, avec le même espacement (à T donnée)**.

5. **Effet Zeeman en champ magnétique « faible »**

5.1. Levée de dégénérescence

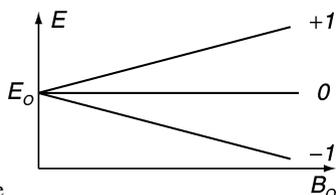
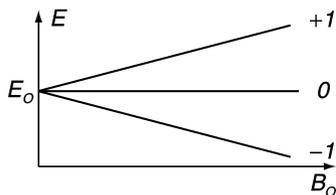
5.1.1. $\Delta E = E - E_0 = - \vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}$

soit : $\Delta E = - g \gamma_{class} B_0 m_j \hbar = m_j g \mu_B B_0$

avec, ici : $\boxed{m_j = -1, 0 \text{ ou } +1}$

5.1.2. Cette fois $\Delta E = m_j g \mu_B B_0$, avec :

$$\boxed{m_j = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}} \quad \text{car} \quad J = \frac{3}{2}$$



5.2. 5.2.1. Dans chaque cas, le photon emporte $\sigma_z = + \delta m \hbar$, par conservation de σ_z .

$\boxed{\delta m = -1} \Rightarrow \boxed{\sigma_{z \text{ phot}} = -\hbar}$; on a un mouvement dans le sens opposé à celui du courant inducteur de \vec{B}_0 .

$\boxed{\delta m = 0} \Rightarrow \boxed{\sigma_{z \text{ phot}} = 0}$; mouvement rectiligne selon $O_z // \vec{B}_0$.

$\boxed{\delta m = +1} \Rightarrow \boxed{\sigma_{z \text{ phot}} = +\hbar}$; mouvement circulaire dans le sens du courant inducteur de \vec{B}_0 .

5.2.2. On suppose ici que $J_2 = J_1$.

5.2.2.α.
$$\begin{cases} E'_1 = E_1 + g_1 \mu_B B_0 m_{j1} \\ E'_2 = E_2 + g_2 \mu_B B_0 m_{j2} \end{cases} \quad \text{avec} \quad m_{j2} = m_{j1} + \delta m$$

ainsi : $E'_2 - E'_1 = h\nu = h\nu_{12} + h \delta\nu_0 [(g_2 - g_1) m_{j1} + g_2 \delta m]$

$$\begin{cases} \bullet \text{ si } \delta m = -1 & , \quad -J + 1 \leq m_{j1} \leq J & \text{et} \quad \nu = \nu_{12} + \delta\nu_0 [(g_2 - g_1) m - g_2] \\ \bullet \text{ si } \delta m = 0 & , \quad -J \leq m_{j1} \leq +J & \text{et} \quad \nu = \nu_{12} + \delta\nu_0 \cdot (g_2 - g_1) m \\ \bullet \text{ si } \delta m = +1 & , \quad -J \leq m_{j1} \leq J - 1 & \text{et} \quad \nu = \nu_{12} + \delta\nu_0 [(g_2 - g_1) m + g_2] \end{cases}$$

5.2.2.β. Si $\delta m = 0$, $\nu = \nu_2$ si $m = 0$; **J doit donc être entier.**

5.2.2.γ. Si $g_2 - g_1 = 0$, $\nu = \nu_{12}$ ou $\nu_{12} \pm g \delta \nu_0$; on retrouve, dans ce cas, le **nombre de raies de l'effet Zeeman classique.**

5.2.2.δ. Toujours dans ce cas, les valeurs des **trois fréquences** sont celles obtenues lors de l'**interprétation classique si $g = 1$.**

5.2.3. On suppose maintenant que $J_2 = J_1 = \frac{3}{2}$ et que $\delta g = g_2 - g_1$ est $\neq 0$, mais $|\delta g| \ll g_2$.

5.2.3.α. Dans une direction perpendiculaire à \vec{B}_0 , on retrouve les trois groupes de fréquences : σ^- , σ^+ et π .

$$\left\{ \begin{array}{l} \cdot \delta m = -1 : \sigma^- ; -\frac{1}{2} \leq m \leq \frac{3}{2} ; \frac{\delta \nu}{\delta \nu_0} = -g_2 + m \delta g \quad (3 \text{ fréquences}) \\ \cdot \delta m = 0 : \pi ; -\frac{3}{2} \leq m \leq +\frac{3}{2} ; \frac{\delta \nu}{\delta \nu_0} = m \cdot \delta g \quad (4 \text{ fréquences}) \\ \cdot \delta m = +1 : \sigma^+ ; -\frac{3}{2} \leq m \leq +\frac{1}{2} ; \frac{\delta \nu}{\delta \nu_0} = +g_2 + m \delta g \quad (3 \text{ fréquences}) \end{array} \right.$$

5.2.3.β. Pour σ^- et σ^+ , on obtiendra un **état de polarisation « rectiligne selon \vec{u}_0 »** (transversalité) et pour π , un état de **polarisation rectiligne selon \vec{B}_0 .**

5.2.3.γ. **Selon Oz, il n'y a pas de rayonnement** correspondant à la transition π ; pour σ^- et σ^+ , on aura les **deux séries de trois fréquences vues précédemment**, avec des états de polarisation **circulaires droit pour σ^- (autour de \vec{B}_0) et gauche pour σ^+ (idem).**

5.3. Retour sur la résonance paramagnétique électronique

5.3.1. Si on note ΔE et Δm les variations de l'énergie et du nombre quantique magnétique m_j de l'atome, on a :

$$\Delta E = g \mu_B B_0 \Delta m \quad \text{avec } g > 0$$

$$\text{Émission :} \quad \Delta E < 0 \Rightarrow \Delta m < 0 \Rightarrow \boxed{\sigma_z \text{ phot emis} = + \hbar}$$

$$\text{Absorption :} \quad \Delta E > 0 \Rightarrow \Delta m > 0 \Rightarrow \boxed{\sigma_z \text{ phot absorbe} = + \hbar}$$

5.3.2. Il ya bien cohérence avec le sens trigonométrique de **rotation du champ \vec{B}_1 de la partie C2**, de la même manière que dans **un moteur synchrone** (fourniture d'énergie par cession de moment cinétique).

6. Étude de l'aimantation paramagnétique

6.1. Calcul de Brillouin du vecteur-aimantation

$E_{m_j} = g \mu_B B_0 m_j$ soit, avec $m = m_j$:

$$P_m = \frac{e^{-mx}}{Z} \quad \text{avec} \quad x = g \beta \mu_B B_0, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad \text{et} \quad Z = \sum_{m=-J}^{+J} e^{-mx}$$

$$\vec{\mathcal{J}} = \vec{uz} n \cdot \sum_{m=-J}^{+J} P_m (-g \mu_B) m = \mathcal{J} \vec{uz}$$

avec :
$$\mathcal{J} = mg \mu_B \cdot \frac{1}{Z} \frac{dZ}{dx}$$

soit :
$$\mathcal{J} = n g \mu_B \frac{d}{dx} (\ln Z)$$

$$Z = e^{-Jx} (1 + \dots + e^{+2Jx}) = e^{-Jx} \frac{1 - e^{(2J+1)x}}{1 - e^{+x}} = \frac{\text{sh}\left(J + \frac{1}{2}\right)x}{\text{sh}\left(\frac{x}{2}\right)} = Z$$

$$\frac{d}{dx} (\ln Z) = \left(J + \frac{1}{2}\right) \coth\left(\left(J + \frac{1}{2}\right)x\right) - \frac{1}{2} \coth\left(\frac{x}{2}\right)$$

d'où :
$$\vec{\mathcal{J}} = ng \frac{\mu_B}{2} \left[(2J+1) \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2}\right) - \coth\left(\frac{x}{2}\right) \right] \vec{uz}$$

6.2. Examen de quelques cas limites

6.2.1. 6.2.1.α Si $x \gg 1$, les coth tendent vers 1, soit (puisque $J \neq 0$) :

$$\vec{\mathcal{J}} \approx ng \frac{\mu_B}{2} (2J+1) \vec{uz} = n g \mu_B J \vec{uz}$$

Il y a saturation.

6.2.1.β. $x \gg 1 \Leftrightarrow T \ll g \mu_B \frac{B_0}{k_B} \approx 0,6 \text{ K}$, si $B_0 \sim 1 \text{ T}$.

Avec $B_0 \sim 1 \text{ T}$, **T doit descendre nettement en-dessous de 1 K.**

6.2.2. $\text{th } x' \approx x' - \frac{x'^3}{3} \Rightarrow \coth x' \approx \frac{1}{x'} \left(1 + \frac{x'^2}{3}\right) = \frac{1}{x'} + \frac{x'}{3}$

Ainsi : $(2J+1) \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2}\right) - \coth\left(\frac{x}{2}\right) \approx \frac{2}{x} + \frac{1}{3} \frac{x}{2} \left((2J+1)^2 - 1\right) - \frac{2}{x}$

d'où :
$$\vec{\mathcal{J}} = \frac{C}{T} B_0 \vec{uz} \quad \text{avec} \quad C = \frac{n g^2 \mu_B^2}{3 k_B} \cdot J \cdot (J+1)$$

6.2.3. Le rapprochement a lieu lorsque **J prend des valeurs grandes devant l'unité**, d'après le **principe de correspondance**.

6.3. Cas particulier de N spins discernables : étude thermodynamique statistique

$$L = 0 \quad ; \quad S = \frac{1}{2} \quad ; \quad J = \frac{1}{2} \quad ; \quad g = 2 \quad ; \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

6.3.1. 6.3.1.α.
$$Z_N = e^{-\beta \varepsilon_-} \cdot Z_{N-1} + e^{-\beta \varepsilon_+} Z_{N-1} = \xi \cdot Z_{N-1}$$

d'où, par récurrence :
$$\boxed{Z_N = \xi^N}$$

6.3.1.β.
$$\ln Z_N = N \ln \xi \quad \text{avec} \quad \varepsilon_+ = -\varepsilon_- = \mu_B B_0$$

$$\xi = e^{-y} + e^{+y} = 2 \operatorname{ch} y \quad \text{avec} \quad \boxed{y = \beta \mu_B B_0}$$

Bilan :
$$\boxed{\ln Z_N = N f(y)} \quad \text{avec} \quad \boxed{f(y) = \ln(2 \operatorname{ch} y)}$$

6.3.2. 6.3.2.α.
$$\bar{S} = -k_B \sum_r P_r \ln P_r \quad \text{où} \quad P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z_N}$$

6.3.2.β.
$$\bar{S} = k_B \sum_r P_r (\beta E_r + \ln Z_N) = \boxed{k_B \left(\beta \sum_r E_r P_r + \ln Z_N \right) = \bar{S}}$$

6.3.3.
$$\sum_r E_r P_r = - \sum_r \frac{(-E_r) e^{-\beta E_r}}{Z_N} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = \boxed{N - \mu_B B_0 f'(y)}$$

Ainsi :
$$\bar{S} = k_B \cdot N (-y f'(y) + f(y)) = \boxed{N k_B [f(y) - y f'(y)] = \bar{S}}$$

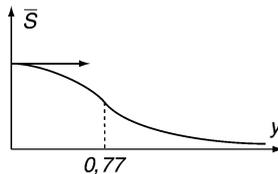
6.3.4. 6.3.4.α.
$$\bar{S}'(y) = N k_B [f'(y) - f'(y) - y f''(y)]$$

soit :
$$\boxed{\bar{S}'(y) = -N k_B y f''(y)}$$

$$f(y) = \ln(2 \operatorname{ch} y) \Rightarrow f'(y) = \operatorname{th} y \Rightarrow \boxed{f''(y) = \frac{1}{\operatorname{ch}^2 y}}$$

donc :
$$\boxed{\bar{S}'(y) = -N k_B \frac{y}{\operatorname{ch}^2 y} \leq 0}$$

\bar{S}' ne s'annule que pour $y = 0^+$.



6.3.4.β. $\bar{S}(y=0^+) = N k_B \ln 2$; **on a 2^N états équiprobables.**

$$\bar{S} = N k_B \left[\ln \left(1 + e^{-2y} \right) + 2y \frac{e^{-2y}}{\left(1 + e^{-2y} \right)} \right] \Rightarrow \boxed{\lim_{y \rightarrow +\infty} \bar{S} = 0}$$

Dans le cas où $\mu_B B_0 \gg k_B T$, **l'état fondamental est pratiquement le seul accessible** ; c'est pourquoi $\bar{S}_{(y \rightarrow +\infty)} = 0$.

6.3.5. On a désaimantation adiabatique lente d'une substance paramagnétique : **on a donc conservation de \bar{S}** , donc (monotonie) conservation de $y = \frac{\mu_B B_0}{k_B T}$. **Étant proportionnelle à B_0 , T va donc diminuer de la même façon que B_0 .**

6.3.6. On a ici négligé les interactions avec d'autres degrés de liberté, ce qui revient à négliger une capacité thermique. La **constance de \bar{S} entraîne une diminution de T** , mais moins marquée, puisque $y = \frac{\mu_B B_0}{k_B T}$ va diminuer : **T diminue moins vite que B_0 .**

6.4. Ordre de grandeur de T : **le mK.**

6.5. 6.5.1.
$$d\bar{S}_v = -\frac{J dJ}{C} + C_y \frac{dT}{T} \Rightarrow 0 = \frac{J^2}{2C} + C_y \ln \left(\frac{Tf}{Ti} \right)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{Tf}{Ti} = \exp \left(-\frac{C B_i^2}{2 C_y T_i^2} \right)}$$

6.5.2 Comportement explicite en $\exp \left(-\frac{A}{T_i^2} \right)$ (cf. question précédente). En outre, **si T_i est faible, C_y décroît (troisième principe).**

E - Étude quantique de la résonance magnétique des protons

1.
$$[S_x^2, S_z] = S_x [S_x, S_z] + [S_x, S_z] S_x = -i S_x S_y - i S_y S_x$$

soit :
$$[S_x^2, S_z] = -i (S_x S_y + S_y S_x)$$

De même :
$$[S_y^2, S_z] = i (S_y S_x + S_x S_y)$$

Ainsi :
$$\boxed{\vec{[S^2, S_z]} = [S_x^2 + S_y^2 + S_z^2, S_z] = 0}$$

CQFD

2. 2.1.
$$S_x^\dagger = S_x \quad ; \quad S_y^\dagger = S_y$$

$$S_+ = S_x + i S_y \quad \Rightarrow \quad S_+^\dagger = S_x - i S_y \quad \boxed{= S_- = S_+^\dagger}$$

De même $S_-^\dagger = S_+$. Ces deux opérateurs ne sont pas hermétiques.

2.2. Puisque $S_+^\dagger = S_-$, S_- est l'opérateur adjoint de S_+ .

2.3.
$$S_z \cdot S_- = (S_x + i S_y) \cdot (S_x - i S_y) = S_x^2 + S_y^2 - i [S_x, S_y]$$

$$\Leftrightarrow \boxed{S_+ \cdot S_- = \vec{S}^2 - S_z^2 + S_z}$$

2.4.
$$S_- \cdot S_+ = S_x^2 + S_y^2 + i [S_x, S_y] \quad \boxed{= \vec{S}^2 - S_z^2 - S_z}$$

3. 3.1.
$$\langle - | - \rangle = 1 \quad ; \quad S^2 | - \rangle = \frac{3}{4} | - \rangle \quad \text{et} \quad S_z | - \rangle = -\frac{1}{2} | - \rangle$$

3.1.α.
$$[S_z, S_+] = [S_z, S_x] + i [S_z, S_y] = i S_y - i^2 S_x = \boxed{S_x + i S_y = S_+ = [S_z, S_+]}$$

3.1.β.
$$S_z \cdot S_+ | - \rangle = (S_z + S_+ S_z) | - \rangle = \left(1 - \frac{1}{2}\right) S_+ | - \rangle = \boxed{\frac{1}{2} S_+ | - \rangle}$$

Donc $S_+ | - \rangle$ est **vecteur propre** de l'opérateur S_z , de valeur propre $m_s = +\frac{1}{2}$.

3.2. 3.2.α.
$$\boxed{\left[\vec{S}^2, S_+ \right] = \left[\vec{S}^2, S_x \right] + i \left[\vec{S}^2, S_y \right] = \boxed{0}}$$

3.2.β.
$$\vec{S}^2 \cdot S_+ | - \rangle = S_z \cdot \vec{S}^2 | - \rangle = \frac{3}{4} S_+ | - \rangle$$

Ainsi $S_+ | - \rangle$ est bien **vecteur propre** de l'opérateur S^2 , de valeur propre $3/4$.

3.3. On pose :
$$| + \rangle = S_+ | - \rangle$$

$$\boxed{\langle - | S_z | + \rangle = \frac{1}{2} \langle + | - \rangle}$$

Par ailleurs,
$$\langle - | S_z | + \rangle = (\langle + | S_z^\dagger | - \rangle)^* = (\langle + | S_z | - \rangle)^*$$

$$\Leftrightarrow \langle - | S_z | + \rangle = \left(-\frac{1}{2} \langle + | - \rangle\right)^* = \boxed{-\frac{1}{2} \langle - | + \rangle}$$

Par conséquent $\langle - | + \rangle = 0$.

3.4.
$$\| | + \rangle \|^2 = \langle - | S_+ | - \rangle = \underbrace{\langle - | - \rangle}_{=1} \cdot \left(\frac{3}{4} - \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \right) = 1$$

4.
$$\| S_+ | + \rangle \|^2 = \langle + | S_- S_+ | + \rangle = \underbrace{\langle + | + \rangle}_{=1} \left(\frac{3}{4} - \frac{1}{4} - \frac{1}{2} \right) = 0$$

Donc $S_+ | + \rangle = | 0 \rangle$.

5.
$$\boxed{S_+ | + \rangle = | 0 \rangle} ; \boxed{S_+ | - \rangle = | + \rangle}$$
, d'où la matrice
$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$
.

6. S_- est l'adjoint de S_+ , d'où la matrice :
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

7.
$$H(t) = -\gamma \hbar \vec{S} \cdot \left(\vec{B}_0 + \vec{B}_1(t) \right)$$

7.1
$$H(t) = -\gamma \hbar \left[B_0 S_z + B_1 (S_x \cos \omega_r t - S_y \sin \omega_r t) \right]$$

$$\Leftrightarrow \boxed{H(t) = -\hbar \left[\omega_0 S_z + \omega_1 (S_x \cos \omega_r t - S_y \sin \omega_r t) \right]}$$
 avec
$$\begin{cases} 2 S_x = S_+ + S_- \\ 2 S_y = i (S_- - S_+) \end{cases}$$

Ainsi :
$$H(t) = -\hbar \left[\omega_0 S_z + \frac{\omega_1}{2} (S_+ e^{i\omega_r t} + S_- e^{-i\omega_r t}) \right]$$

$$\boxed{H(t) = -\hbar \left[\omega_0 S_z + \frac{\omega_1}{2} (S_+ e^{i\omega_r t} + S_- e^{-i\omega_r t}) \right]}$$

7.2. Dans la base $\{ | + \rangle, | - \rangle \}$, on a déjà écrit les matrices de S_+ et S_- ; celle de S_z vaut :

$$\boxed{\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}}$$

On obtient, dans cette même base, pour $H(t)$, la matrice :

$$-\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \omega_0 & \omega_1 \exp(+i\omega_r t) \\ +\omega_1 \exp(-i\omega_r t) & -\omega_0 \end{pmatrix} = +\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\omega_0 & -\omega_1 \exp(+i\omega_r t) \\ -\omega_1 \exp(-i\omega_r t) & +\omega_0 \end{pmatrix}$$

7.3. $P_{\pm}(t) = \left| \langle - | \psi(t) \rangle \right|^2$ est la **probabilité de transition de $| + \rangle$ vers $| - \rangle$** , par suite du **couplage apporté par $\vec{B}_1(t)$** .

$$7.4. \quad H(t)|\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle \Leftrightarrow (H) \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} = i\hbar \begin{pmatrix} \frac{da_+}{dt} \\ \frac{da_-}{dt} \end{pmatrix}$$

$$\text{soit, avec : } \begin{cases} a_+ = b_+ \exp\left(+i \frac{\omega_r}{2} t\right) \\ \text{et } a_- = b_- \exp\left(-i \frac{\omega_r}{2} t\right) \end{cases} : \quad \boxed{(H) \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} = i\hbar \begin{pmatrix} \left(\frac{db_+}{dt} + i \frac{\omega_r}{2} b_+\right) e^{i \frac{\omega_r}{2} t} \\ \left(\frac{db_-}{dt} - i \frac{\omega_r}{2} b_-\right) e^{-i \frac{\omega_r}{2} t} \end{pmatrix}}$$

7.4.1. Ce changement de notations correspond à un **changement de base (rotation de vitesse angulaire ω_r)**.

$$7.4.2. \quad \left. \begin{aligned} i \frac{db_+}{dt} &= \frac{1}{2} [(-\omega_0 + \omega_r) b_+ - \omega_1 b_-] = \frac{\delta\omega}{2} b_+ - \frac{\omega_1}{2} b_- = i \frac{db_+}{dt} \\ \text{et : } i \frac{db_-}{dt} &= \frac{1}{2} [-\omega_1 b_+ + (\omega_0 - \omega_r) b_-] = -\frac{\omega_1}{2} b_+ - \frac{\delta\omega}{2} b_- = i \frac{db_-}{dt} \end{aligned} \right\}$$

avec :

$$\boxed{\delta\omega = \omega_r - \omega_0}$$

7.4.3. On tire b_+ de la deuxième équation du système différentiel et, en réinjectant dans la première, on obtient l'équation différentielle en b_- :

$$\boxed{4 \ddot{b}_- + b_- (\delta\omega^2 + \omega_1^2) = 0}$$

7.4.4. À $t = 0$, $b_- = 0$ et, puisque $a_+(0) = 1$, $b_+(0) = 1$

$$i \frac{db_-}{dt} = -\frac{\omega_1}{2}, \text{ à } t = 0, \text{ soit : } \left(\frac{db_-}{dt}\right)_0 = i \frac{\omega_1}{2}$$

$$\text{Ainsi : } \quad \boxed{b_-(t) = \frac{i\omega_1}{\sqrt{\omega_1^2 + \delta\omega^2}} \sin \left[\sqrt{\omega_1^2 + (\delta\omega)^2} \frac{t}{2} \right]}$$

$$7.5. \quad P_{\pm\omega_0} = |\langle - | \psi \rangle|^2 = |a_-|^2 = |b_-|^2 = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + (\delta\omega)^2} \sin^2 \left[\sqrt{\omega_1^2 + \delta\omega^2} \frac{t}{2} \right]$$

7.6. 7.6.1. $\delta\omega$ doit être nul, soit $\boxed{\omega_r = \omega_0 = \gamma B_0}$.

7.6.2. On retrouve bien **la valeur de ω , correspondant au centre de la résonance obtenue dans l'approche classique**.

$$7.7. \quad \sin^2 \left(\sqrt{\omega_1^2 + \delta\omega^2} \frac{t}{2} \right) = \frac{1}{2} \left[1 - \cos \sqrt{\omega_1^2 + \delta\omega^2} t \right]$$

$$\text{donc : } \quad \boxed{\omega' = \sqrt{\omega_1^2 + \delta\omega^2} = \gamma \left\| \vec{B}_{\text{efficace}} \right\|}$$

Le **champ efficace**, fixe dans le référentiel tournant avec \vec{B}_p , est **horizontal à la résonance magnétique**.

Agrégation de sciences physiques

Concours externe

OPTION PHYSIQUE

Composition de chimie ♦ Session : 2001

PARTIE A

RAFFINAGE DU NICKEL

I. Raffinage du nickel par carbonylation (procédé Mond)

I.1. Étude du nickel métallique

a. Ni pur structure cfc.

Coordinance 12.

b. Contact entre atomes selon la diagonale d'une face :

$$\Rightarrow 4r = a\sqrt{2} \quad \left| r = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 124,6 \text{ pm} \right|$$

c. Compacité

$$C = \frac{\text{volume des atomes}}{\text{volume de la maille}}$$

Nombre d'atomes dans la maille :

$$n = 8 \times \frac{1}{8} (\text{sommets}) + 6 \times \frac{1}{2} (\text{centres faces}) = 4$$

$$\left| C = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4} \right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74 \right|$$

Valeur pour toute structure compacte : valeur maximale.

d. Masse volumique

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\text{nombre atomes} \cdot M_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{\text{nombre atomes} \cdot M}{N_A a^3}$$

$$\left| \rho = \frac{4 \cdot 58,69 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot (352,4 \cdot 10^{-12})^3} = \frac{8908 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}{\phantom{6,022 \cdot 10^{23} \cdot (352,4 \cdot 10^{-12})^3}} \right|$$

NDLR : Pour des raisons techniques, les doublets électroniques non liants sont représentés par « : » ; les charges positives et négatives ne sont donc pas entourées.

e. Sites interstitiels

- ◆ Il existe des sites octaédriques (délimités par six atomes) :
un au centre de la maille ;
un au milieu de chaque arête commun à quatre mailles.

$$n_{\text{octa}} = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$$

- ◆ Il existe des sites tétraédriques (délimités par quatre atomes) :
un au centre de chaque petit cube d'arête $\frac{a}{2}$ ayant un sommet commun avec la maille.
C'est-à-dire un site tétraédrique au milieu de chaque segment joignant le centre du cube et un des huit sommets.

$$n_{\text{tetra}} = 8$$

f. Taille d'un site octaédrique

Sur une arête du cube (par exemple) $2r + 2r_{\text{octa}} = a$

$$\boxed{r_{\text{octa}}} = \frac{a - 2r}{2} = \frac{a - 2 \frac{a\sqrt{2}}{4}}{2} = \frac{a}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \right)$$

ou :

$$\boxed{r_{\text{octa}}} = \frac{4 \frac{r}{\sqrt{2}} - 2r}{2} = r \left(\sqrt{2} - 1 \right) = \underline{\underline{51,6 \text{ pm}}}$$

- g. Les deux principaux types d'alliages sont :
- des alliages de substitution
un atome du deuxième métal remplace un atome du premier ;
 - des alliages d'insertion
un atome du deuxième métal occupe un site interstitiel.

L'atome de titane est trop volumineux pour occuper un site interstitiel.

Il ne peut s'agir que d'alliages de substitution, le paramètre de maille est alors supérieur à celui du nickel pur.

I.2. Étude du complexe

- a. Degré 0.
- b. $|\overset{\ominus}{C} \equiv \overset{\oplus}{O}|$ non conforme car $\chi(O) > \chi(C)$. CO est isoélectronique de N_2 ($10 e^-$ de valence).
- c. CO : $10 e^-$ de valence $14 e^-$ au total.

$$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (4\sigma)^2 (1\pi_x)^2 (1\pi_y)^2 (5\sigma)^2$$

σ indique une OM inchangée par rotation autour de l'axe internucléaire.

π indique une OM antisymétrique par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire.

z est l'axe internucléaire.

x et y les axes orthogonaux.

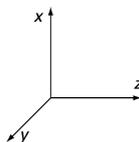
π_x : antisymétrique / plan (yz).

5σ : combinaison linéaire de $2s(C)$, $2s(O)$, $2pz(C)$, $2pz(O)$.

$1\pi_x$: combinaison linéaire de $2p_x(C)$, $2p_x(O)$

$1\pi_y$: combinaison linéaire de $2p_y(C)$ et $2p_y(O)$

$\pi_x = c_1 2p_x(C) + c_2 2p_x(O)$



Les trois liaisons du modèle de Lewis peuvent être « identifiées » aux trois OM : $1\pi_x$, $1\pi_y$ et 3σ .
 4σ plus centrée sur $O \equiv$ doublet libre sur O .
 5σ plus centrée sur $C \equiv$ doublet libre en C .

Les deux doublets libres sur C et O donnent à CO un caractère de ligand.

L'orbitale moléculaire 5σ (doublet de C) étant plus haute en énergie, est celle qui est utilisée prioritairement pour une liaison métal-CO.

CO peut se complexer avec les ions ferreux de l'hème de l'hémoglobine. Le complexe étant plus stable que lors de la fixation de O_2 , il y a blocage de la respiration si de trop nombreuses molécules d'hémoglobine sont touchées.

d. $Ni(CO)_4$ $Ni : 4s^2 3d^8$.

Décompte de e^- : $10 + 4 \times 2 = 18 e^-$
 Ni CO

Règle des $18 e^-$ respectée (règle de Sigdwick).

Le complexe est particulièrement stable car toutes les orbitales moléculaires liantes sont occupées (cf. diagramme d'orbitales moléculaires MLn) et aucune orbitale moléculaire antiliante n'est occupée (structure tétraédrique).

$Fe(CO)_5$: $Fe : 4s^2 3d^6$ $8 + 5 \times 2 = 18$

Il « faut » cinq ligands CO $Fe(CO)_5$ **bipyramide trigonale**

$Cr(CO)_6$: $Cr : 4s^2 3d^4$ $6 + 6 \times 2 = 18$

Il « faut » six ligands CO $Cr(CO)_6$ **octaèdre**

e. L'absorption de rayonnement infrarouge a lieu si son énergie correspond à l'écart entre deux niveaux vibrationnels.

En assimilant les liaisons chimiques à des oscillateurs et en les supposant indépendantes les unes des autres on peut écrire :

$$\Delta E_{vib\ C \equiv O} = h c \sigma_{absorbé}$$

La liaison est **plus forte** dans le **carbonyle isolé**.

Remarque : Il y a rétrodonation π du métal vers CO , d'où un peuplement de l'orbitale moléculaire π^* ce qui explique l'affaiblissement de la liaison.

I.3. Étude thermodynamique de la réaction (1)

a. (1)
$$Ni_s + 4 CO_g \rightleftharpoons Ni(CO)_{4(l \text{ ou } g)}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

$$\theta < 43 \text{ }^\circ\text{C} : \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 (Ni(CO)_{4(l)}) - 4 \Delta_r H^0 (CO_g) - T \left[S^0 (Ni(CO)_{4(l)}) - S^0 (Ni_s) - 4 S^0 (CO_g) \right]$$

$$\underline{\Delta_r G^0 = -188 \cdot 10^3 + 502 T} \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\theta > 43 \text{ }^\circ\text{C} : \Delta_r H^0 (Ni(CO)_{4(g)}) = \Delta_r H^0 (Ni(CO)_{4(l)}) + \Delta_{vap} H^0 (Ni(CO)_4)$

$$S^0 (Ni(CO)_{4(g)}) = S^0 (Ni(CO)_{4(l)}) + \frac{\Delta_{vap} H^0}{T_{vap}}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 (Ni(CO)_{4(l)}) + \Delta_{vap} H^0 (Ni(CO)_4) - 4 \Delta_r H^0 (CO_g) - T \left[S^0 (Ni(CO)_{4(l)}) + \frac{\Delta_{vap} H^0}{T_{vap}} - S^0 (Ni_s) - 4 S^0 (CO_g) \right]$$

$$\underline{\Delta_r G^0 = -158 \cdot 10^3 + 407 T} \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le coefficient de T est $-\Delta_r S^0$. Or on passe de quatre molécules gazeuses et un solide à une molécule liquide ou gaz. Il y a « diminution du désordre », $\Delta_r S^0 < 0$ donc le coefficient est positif.

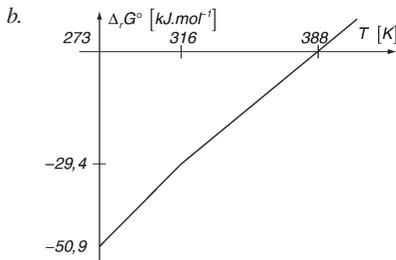
Pour tenir compte des variations de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ avec la température, il faut connaître les capacités calorifiques molaires standard.

On note :
$$\Delta_r C_p^0 = \sum_i \nu_i C_{pi}^0$$

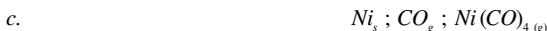
ν_i : coefficient stœchiométrique algébrique.

On a alors :
$$\Delta_r H^0 (T) = \Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 (T) dT$$

et :
$$\Delta_r S^0 (T) = \Delta_r S^0_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^0 (T)}{T} dT$$



$T_i = 388 \text{ K}$



$$\nu = 2 + c - \varphi = 2 + (3 - 1) - 2 = 2$$

où c est le nombre de constituants indépendants et φ le nombre de phases.

À température constante, comme $(\sum \nu_{gaz}) < 0$, il y a déplacement vers la droite si la pression augmente (loi de Le Chatelier).



$$\nu = 2 + c - \varphi = 2 + (3 - 1) - 3 = 1$$

À pression constante, comme $\Delta_r H^0 < 0$, il y a déplacement vers la gauche quand T augmente jusqu'à la rupture (loi de Van't Hoff).

- e. Température supérieure à 43 °C pour avoir $Ni(CO)_4$ gazeux et la plus basse possible pour favoriser la réaction (cf. § d.) donc $T = 50$ °C
- f. Repasser en-dessous de 43 °C, le complexe est liquide.
- g. T la plus élevée possible (cf. § d.) donc $T = 200$ °C.

I.4. **Étude thermodynamique de la réaction (1) à la pression de 20 bars**

- a. Augmentation de la vitesse.
- b. On peut utiliser la formule de Clapeyron :

$$L_{vap} = T \frac{dP}{dT} (v_g^* - v_l^*) \quad \text{On considère } v_{liq}^* \ll v_{gaz}^*$$

$$L_{vap} = T \frac{dP}{dT} \left(\frac{RT}{P} \right) \quad \text{gaz considéré comme parfait}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{L_{vap}}{RT^2} dT$$

Soit avec les notations de l'énoncé $Ln \frac{P}{P^0} = \frac{\Delta_{vap} H^0}{R} \left(\frac{1}{T_{eb}(P^0)} - \frac{1}{T_{eb}(P)} \right)$ en supposant

$\Delta_{vap} H^0$ indépendant de T .

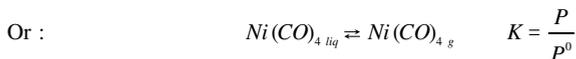
Numériquement $T_{eb}(P = 20 \text{ bars}) = 428 \text{ K} = 155$ °C.

À 160 °C et 20 bars, le nickelcarbonyle est gazeux.

On peut utiliser une autre méthode :

$$\Delta_{vap} G^0 = \Delta_{vap} H^0 - T \Delta_{vap} S^0 = \Delta_{vap} H^0 - T \frac{\Delta_{vap} H^0}{T_{eb}(P^0)}$$

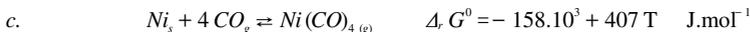
$$\Delta_{vap} G^0 = 30 \cdot 10^3 - 95 T \quad \text{J.mol}^{-1}$$



$$-RTLnK = \Delta_{vap} G^0$$

$$-RT_{eb}(P) Ln \left(\frac{P}{P^0} \right) = \Delta_{vap} H^0 - T_{eb}(P) \frac{\Delta_{vap} H^0}{T_{eb}(P^0)}$$

On retrouve la même formule que précédemment. Numériquement $T_{eb}(20 \text{ bars}) = 428 \text{ K}$.



À $160 \text{ }^\circ\text{C}$: $\Delta_r G^0 = 158.10^3 + 407(273 + 160) = 18,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$

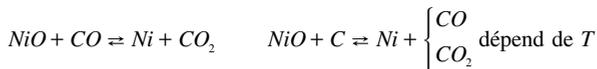
$$\Delta_r G^0 = -RTLnK \Rightarrow K = 6,3.10^{-3}$$

Or :
$$K = \frac{P_{Ni(CO)_4}(P^0)^3}{(P_{CO})^4} = \frac{x}{(1-x)^4} \frac{(P^0)^3}{P^3} = 6,3.10^{-3} \quad \text{avec } P = 20 \text{ bars}$$

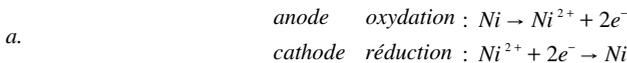
$$\Rightarrow \underline{x = 0,66}$$

II. Raffinage du nickel par électrolyse

II.1. Réducteurs C et CO



II.2. Fonctionnement de l'électrolyseur

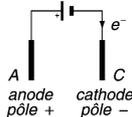


nickel impur à l'anode - la cathode est le compartiment b.



Il y a électrolyse pour une très faible valeur de la tension appliquée.

On ne peut pas trop augmenter la valeur de cette tension car il peut se produire :



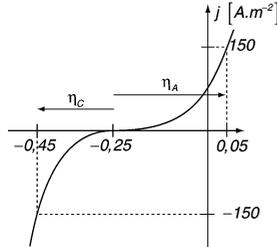
d. Sur tension : différence entre le potentiel appliqué à l'électrode et son potentiel d'équilibre pour une intensité donnée.

$$E_{eq} = E^0_{Ni^{2+}/Ni} + \frac{RT}{2F} \ln [Ni^{2+}] = E^0_{Ni^{2+}/Ni} + \frac{0,059}{2} \log [Ni^{2+}] = -0,25 \text{ V}$$

$$\eta_a = E_A - E_{eq} = 0,05 - (-0,25) = \mathbf{0,30\ V}$$

$$\eta_c = E_C - E_{eq} = -0,45 - (-0,25) = \mathbf{-0,20\ V}$$

e.



- f. La ddp appliquée est supérieure pour compenser la chute ohmique (résistance de la solution, du diaphragme, des différentes connexions...).
- g. La présence des ions permet d'augmenter la conductivité de la solution.
- h. Réaction parasite à la surface de l'électrode : $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$
 $\begin{array}{c} \text{HO} \text{---} \text{B} \text{---} \text{OH} \\ | \\ \text{:OH} \end{array}$ acide de Lewis $B(OH)_3 + 2 H_2O \rightleftharpoons B(OH)_4^- + H_3O^+$

II.3. **Extraction des impuretés du bain électrolytique**

- a. L'extraction peut être faite par précipitation des hydroxydes s'il existe une zone de pH où ceux-ci précipitent sans que $Ni(OH)_2$ ne précipite lui aussi. Les pK_s sont trop proches pour que cela soit possible.

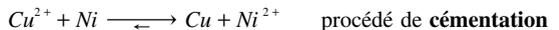
Exemple : Cu^{2+} début de précipitation $[Cu^{2+}][OH^-]^2 = K_s$

$$[Cu^{2+}] = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad pH = pK_e - \frac{pK_s}{2} - \frac{1}{2} \log [Cu^{2+}] = 5,8$$

Fin de précipitation : $[Cu^{2+}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad pH = 7,3$

alors que pour Ni^{2+} : $pH_{debut} = 6,6$

- b. Il s'agit des ions cuivriques. Il existe une réaction « totale » entre Cu^{2+} et Ni , compte tenu de la différence des E^0 .



- c. $E^0 M(OH)_3 / M^{2+}$

$$E = E^0_{M^{3+}/M^{2+}} + 0,059 \log \frac{[M^{3+}]}{[M^{2+}]} = E^0_{M^{3+}/M^{2+}} + 0,059 \log \frac{K_s h^3}{[M^{2+}] K_e^3}$$

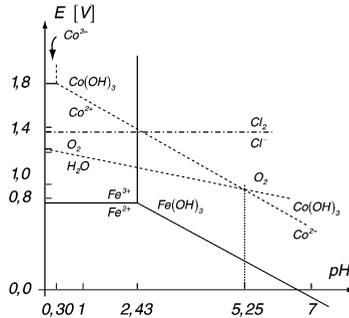
$$E = E^0_{M^{3+}/M^{2+}} - 0,059 pK_{s\ M(OH)_3} + 3 \times 0,059 pK_e - 3 \times 0,059 pH - 0,059 \log [M^{2+}]$$

d. Fe^{2+} $E = 1,04 - 0,177 pH - 0,059 \log [Fe^{2+}] = 1,20 - 0,177 pH$

Co^{2+} $E = 1,69 - 0,177 pH - 0,059 \log [Co^{2+}] = 1,85 - 0,177 pH$

Précipitation de $Fe(OH)_3$: $pH = pK_e - \frac{1}{3} pK_s - \frac{1}{3} \log [Fe^{3+}] = 2,43$

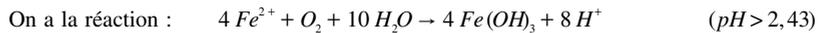
Précipitation de $Co(OH)_3$: $pH = pK_e - \frac{1}{3} pK_s - \frac{1}{3} \log [Co^{3+}] = 0,30$



e. Couple O_2/H_2O : $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$ $E = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{0,059}{4} \log \frac{PO_2 [H^+]^4}{P^0}$

$E = 1,23 - 0,059 pH + \frac{0,059}{4} \log \frac{1}{1} = 1,23 - 0,059 pH$

Pour $pH < 5,25$: seul $E_{Fe^{III}/Fe^{II}} < E_{O_2/H_2O}$



Équilibre atteint \Rightarrow égalité de potentiels des deux couples.

$E_{Fe^{III}/Fe^{II}} = E_{O_2/H_2O}$

$1,04 - 0,177 pH - 0,059 \log [Fe^{2+}] = 1,23 - 0,059 pH$

$pH = 4 \Rightarrow \log [Fe^{2+}] = -11,2$

$\boxed{\left[Fe^{2+} \right]_{residuelle} = 6,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}}$

f. Couple Cl_2/Cl^- : $Cl_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Cl^-$ $E = E^0_{Cl_2/Cl^-} + \frac{0,059}{2} \log \frac{PCl_2}{P^0 [Cl^-]^2}$

$[Cl^-] = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ $E = 1,39 - 0,059 \log (1,5)^2 = 1,38 \text{ V}$

À pH = 4

$$E_{Cl_2/Cl^-} = 1,38 \text{ V} > E_{COOH_3/Co^{2+}} = 1,14 \text{ V}$$

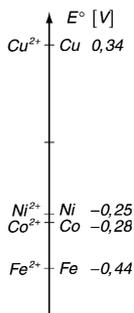
Comme au § e.

équilibre $E_{COOH_3/Co^{2+}} = E_{Cl_2/Cl^-}$

$$1,69 - 0,177 \text{ pH} - 0,059 \log [Co^{2+}] = 1,38$$

$$\Rightarrow \log [Co^{2+}] = -6,75$$

$$\left[Co^{2+} \right]_{\text{résiduelle}} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$



Protocole opératoire :

La cémentation ne concerne que Cu^{2+} qui est le seul réductible par Ni .

Les hydroxydes du métal au degré II ont des pH de précipitation trop proches.

On utilise le fait que Ni^{2+} soit difficilement oxydable en Ni^{3+} . Les autres métaux sont oxydés au degré III et précipités sous forme d'hydroxydes. On utilise la différence entre les potentiels redox pour pouvoir les oxyder séparément et donc les faire précipiter séparément.

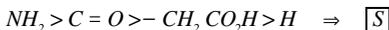
PARTIE B

SYNTHÈSE DE L'ASPARTAME

I. Généralités

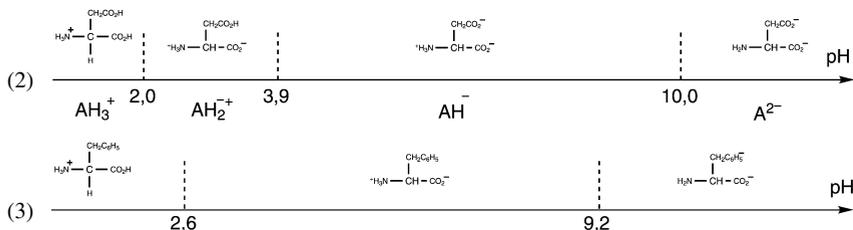
I.1. (1) amide (2) acide aminé (3) idem.

I.2. $2C^*$ Classement CIP



N est lié à quatre substituants différents mais il y a inversion rapide de la configuration. $2^2 = 4$ stéréoisomères.

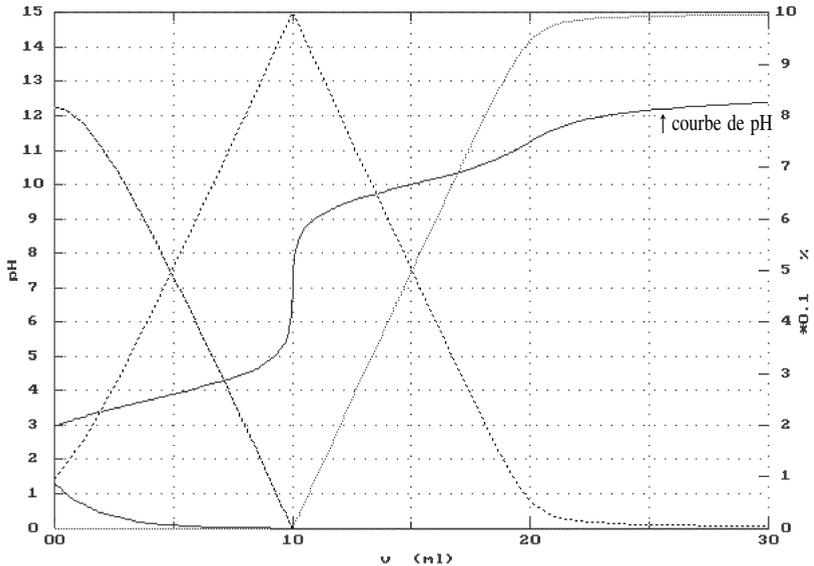
I.3.





Séparation par **électrophorèse** révélateur : nynhydriane.

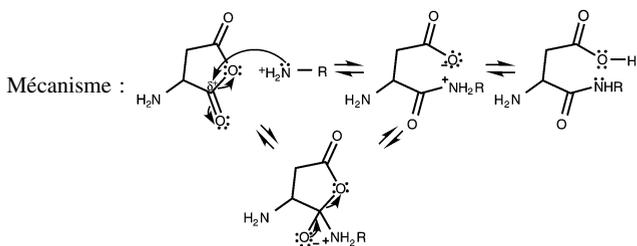
I.4.



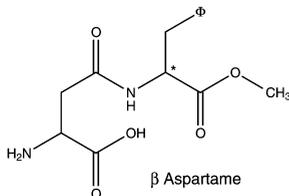
Points remarquables :

- $V = 0$ solution de AH_2^{+-} ampholyte $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 2,95$
- $V = 5 \text{ mL}$ 1^{re} demi-équivalence mélange équimolaire AH_2^{+-} / AH^- $pH = pK_2 = 3,9$
- $V = 10 \text{ mL}$ 1^{re} équivalence solution de AH^- ampholyte $pH = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = 6,95$
- $V = 15 \text{ mL}$ 2^e demi-équivalence mélange équimolaire AH^- / A^{2-} $pH = pK_3 = 10,0$
- $V = 20 \text{ mL}$ 2^e équivalence solution de A^{2-} base faible $pOH = \frac{1}{2}(pK_b + pc)$ $pH = 11,3$

La première équivalence est bien repérable. On peut doser avec précision une solution d'acide aspartique.

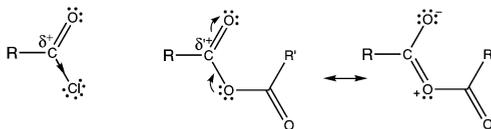


II.4. Attaque sur l'autre C = O



II.5. Hydrolyse de la fonction amide et de la fonction ester. Conditions expérimentales : chauffage à reflux en milieu acide.

II.6. Mécanisme de type addition élimination.



♦ $\delta > \delta'$ — Cl a un effet inductif attracteur plus faible que O .



♦ Surtout Cl^- est meilleur nucléofuge car la liaison $C - Cl$ est plus polarisable.

II.7. On doit utiliser les énantiomères (S) de (2) et de (3). Les réactions effectuées n'affectent pas la configuration de ces C^* .

II.8. Polarimétrie.

III. Synthèse par catalyse enzymatique

III.1. Étude expérimentale

a. $v_0 = f([P]_0)$ est une droite \Rightarrow ordre 1 par rapport à P.

Courbe I.b. a une pente environ deux fois plus faible que I.a.

La moitié ne réagit pas, seule L réagit.

b. Courbe II.a. $v_0 \rightarrow v_{0\text{lim}}$ quand $[L\text{-Asp}]_0$ augmente.

Il y a saturation des centres actifs de l'enzyme car c'est L-Asp qui se fixe sur eux.

c. En présence de D-Asp, la vitesse est plus faible, il a donc un effet inhibiteur.

III.2. Mécanisme

a. Après un temps d'induction, la concentration en espèce intermédiaire est très faible et varie très lentement.

On a donc :

$$\frac{d[\text{intermédiaire}]}{dt} \simeq 0$$

Application possible de l'approximation car la concentration en enzyme est très faible, celle en AE est a fortiori très faible également.

b. $k_2 [B] \ll k_{-1}$

AEQS pour AE :

$$\begin{aligned} \frac{d[AE]}{dt} \simeq 0 &= k_1 [A][E] - k_{-1} [AE] - k_2 [AE][B] \\ &= k_1 [A][E] - [AE] \left(k_{-1} + \frac{k_2 [B]}{\ll k_{-1}} \right) \\ &= k_1 [A][E] - k_{-1} [AE] \end{aligned}$$

$k_1 [A][E] \simeq k_{-1} [AE]$ $v_i = v_{-i}$ équilibre établi.

$$K = \frac{[AE]}{[A][E]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

c. $[AE] = K [A][E] = K [A]_0 ([E]_0 - [AE])$

$$[AE]_i = \frac{K [A]_0 [E]_0}{1 + K [A]_0} \quad \text{début de réaction} \begin{cases} [A]_0 \gg [E]_0 \\ [A] \simeq [A]_0 \end{cases}$$

d. $v_i f(AB) = \left(\frac{d[AB]}{dt} \right)_i = k_2 [AE]_i [B]_0 = \frac{k_2 K [A]_0 [E]_0 [B]_0}{1 + K [A]_0}$

III.3. *Validation du mécanisme*a. L-Asp \equiv A puisqu'il se fixe sur l'enzyme. L-P \equiv B

b. Ordre 1/B ? Oui !

c.
$$\frac{1}{v_0} = \frac{1 + K[A]_0}{k_2 K [A]_0 [E]_0 [B]_0} = \frac{1}{k_2 K [A]_0 [E]_0 [B]_0} + \frac{1}{k_2 [E]_0 [B]_0}$$

 $\frac{1}{v_0}$ fonction affine de $\frac{1}{[L-Asp]_0}$ d'après le mécanisme.

d. On trace $\frac{1}{v_0} = f\left(\frac{1}{[L-Asp]_0}\right)$
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{k_2 [E]_0 [B]_0} = 4,27 \cdot 10^6 \text{ L.s.mol}^{-1} = \text{ordonnée à l'origine} \\ \frac{1}{k_2 K [E]_0 [B]_0} = 4,4 \cdot 10^4 \text{ s} = \text{pente} \end{array} \right.$$

$$K = \frac{4,27 \cdot 10^6}{4,4 \cdot 10^4} = 9,7 \cdot 10^1 \text{ L.mol}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{[E]_0 [B]_0 \cdot 4,27 \cdot 10^6} = \frac{1}{4,85 \cdot 10^{-6} \cdot 1,82 \cdot 10^{-2} \cdot 4,27 \cdot 10^6} = 2,65 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

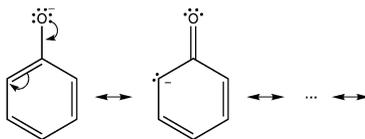
PARTIE C

QUELQUES RÉACTIONS DU MÉTHANAL

I. Synthèse de la bakélite

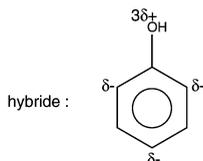
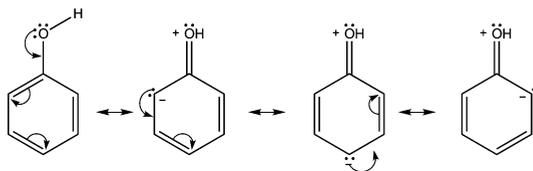
I.1. *Phénol*a. pK_a (phénol) $\simeq 10$ pK_a (acide carboxylique) $\simeq 5$ pK_a (alcool) $\simeq 17$

b. Phénolate

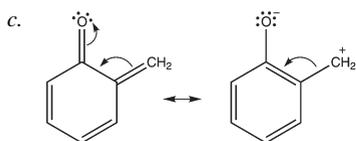
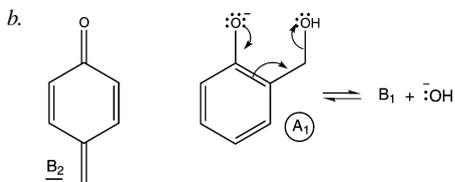
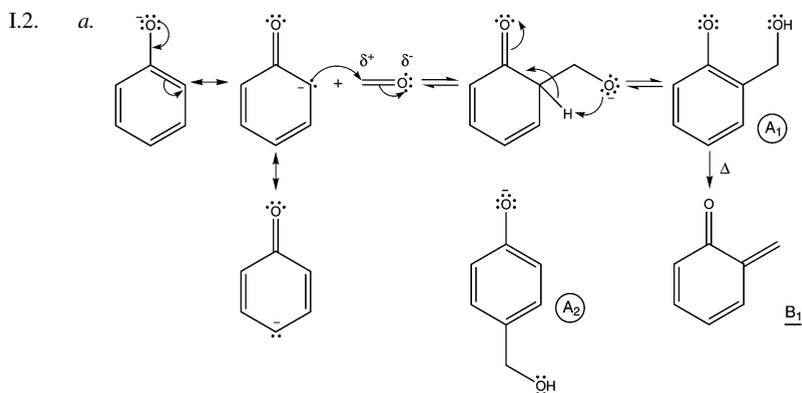


Le phénolate est stabilisé par effet mésomère ce qui n'est pas le cas d'un alcoolate.

c. Substitution électrophile aromatique sur le phénol (SEA).

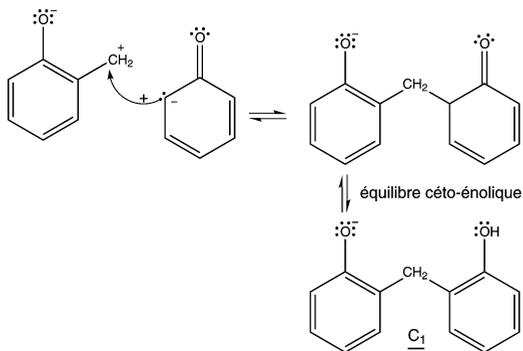


Présence de sites nucléophiles en ortho et para du groupe hydroxyle.
Ce sont donc ces sites qui subissent préférentiellement une attaque électrophile.



Site électrophile sur la chaîne latérale

I.3. Phénol en excès en milieu basique = phénolate



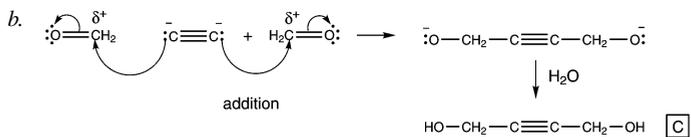
I.4. Le méthanal peut réagir sur C₁ (comme sur le phénolate) et donne D₁.
Le phénolate peut réagir sur D₁, etc.

C₁ peut réagir en ortho et para ⇒ réticulation

I.5. Thermodurcissable = durcit lors du chauffage (pas de fusion).

II. Synthèse du tétrahydrofuranne

II.1. a. $\text{C}_2^{2-} \quad \ominus | \text{C} \equiv \text{C} | \ominus$ Cet ion est un nucléophile et une base.

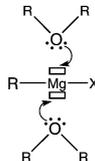


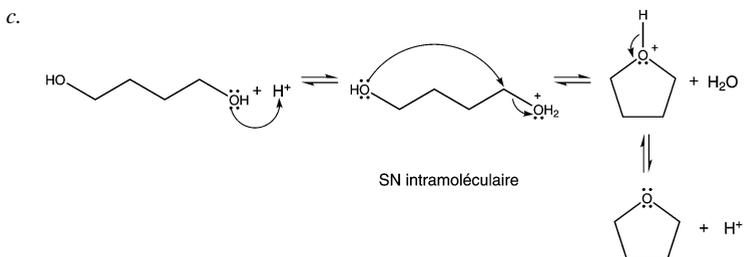
II.2. a. $\text{C} + 2 \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni, Raney}} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

D butane-1,4-diol



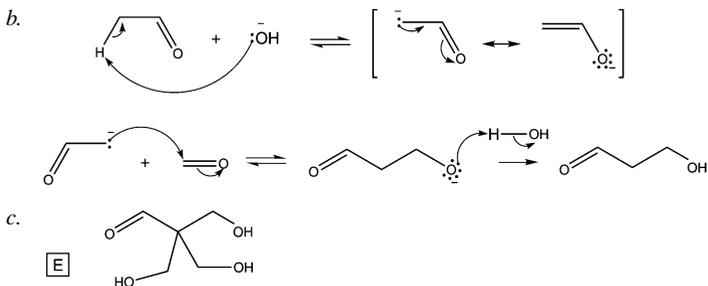
C'est un solvant pour la synthèse des organomagnésiens car les doublets libres de O solvant le Mg (tout étheroxyde est utilisé).





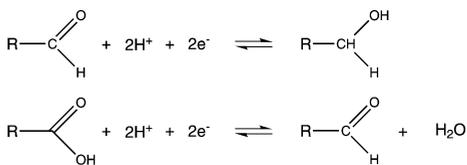
III. Synthèse du pentaérythrol

III.1. a. Aldolisation.

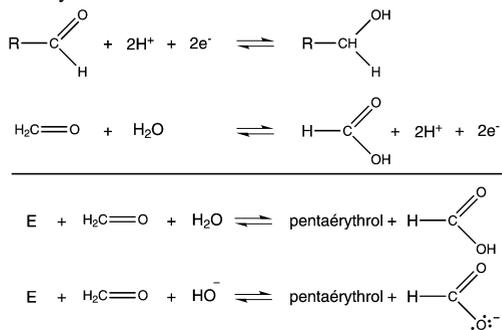


La quatrième mole de méthanal ne peut pas réagir. Il n'y a plus de H en α de C = O

III.2. a.



b. Le méthanal réduit l'aldéhyde restant en alcool.



c. Réagit avec un diacide \rightarrow polyester.

Agrégation de sciences physiques

Concours externe

OPTION PHYSIQUE

Problème de physique ♦ Session : 2001

Partie I : principe de fonctionnement du dispositif

1) Selon le bras Ox, le chemin optique vaut $2L_1\left(1 - \frac{1}{2}h_1 \cos 2\pi\nu_{OG}t\right)$, et selon le bras Oy $2L_2\left(1 + \frac{1}{2}h_1 \cos 2\pi\nu_{OG}t\right)$, d'où la différence de marche :

$$\delta(t) = 2(L_1 - L_2) - (L_1 + L_2)h_1 \cos 2\pi\nu_{OG}t.$$

Numériquement, $\delta_{\max} = 6 \times 10^{-18} m$. C'est beaucoup plus petit que la taille d'un atome ($10^{-10} m$), ou même d'un noyau ($10^{-15} m$). L'ordre d'interférence maximal est de $\delta_{\max} / \lambda = 6 \times 10^{-12}$: le déplacement des franges au passage de l'OG est donc extrêmement faible.

2) La puissance lumineuse par unité de surface est égale à la valeur moyenne du vecteur de Poynting, qui est proportionnel dans le vide à $|E|^2$. On doit donc avoir, pour tout $|E_1|^2$ et $|E_2|^2$:

$$|E_1|^2(|t|^2 + |r|^2) + |E_1|^2(|t'|^2 + |r'|^2) + \{tr^* + t'^*r'\}E_1E_2^* + c.c. = |E_1|^2 + |E_2|^2$$

soit : $|t|^2 + |r|^2 = 1$, $|t'|^2 + |r'|^2 = 1$, $tr^* + t'^*r' = 0$.

Pour une lame semi-réfléchissante : $|t|^2 = |r|^2 = |t'|^2 = |r'|^2 = 1/2$. On peut donc prendre les valeurs (4) indiquées par l'énoncé.

3) a) Le temps de variation de l'OG est de l'ordre de grandeur de sa période, soit une milliseconde, qui est grand devant le temps de propagation de la lumière dans l'interféromètre, de l'ordre de $2L/c = 20\mu s$.

b) L'amplitude du champ en sortie de l'interféromètre s'écrit, en détaillant les différents facteurs de réflexion, transmission et propagation :

$$E_2 = E_1 \left\{ \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) (-1) \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \right) e^{2ikL_1(1-h_1/2)} + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) (-1) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) e^{2ikL_2(1+h_1/2)} \right\}$$

D'où :

$$I_2 = \frac{I_1}{2} \left(1 - \cos \frac{2\pi\delta}{\lambda} \right) \text{ avec } \delta = 2(L_1 - L_2) - (L_1 + L_2)h_1$$

c) On calcule de même l'amplitude du champ revenant vers le laser :

$$E'_1 = E_1 \left\{ \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) (-1) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) e^{2ikL_1(1-h_1/2)} + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) (-1) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) e^{2ikL_2(1+h_1/2)} \right\}$$

D'où :

$$I'_1 = \frac{I_1}{2} \left(1 + \cos \frac{2\pi\delta}{\lambda} \right)$$

On vérifie qu'on a bien $I'_1 + I_2 = I_1$: le système optique considéré n'a pas de pertes.

4) a) On a aussi : $I_2 = I_1 \sin^2 \frac{\varphi}{2}$ avec $\varphi \approx \varphi_0 - 2kLh_1$, $\varphi_0 = 2k(L_1 - L_2)$. En développant l'expression de I_1 au premier ordre en φ_0 :

$$I_2 \approx I_1 \left(\sin^2 \frac{\varphi_0}{2} - kLh_1 \sin \varphi_0 \right)$$

Les sections des faisceaux étant constantes, les puissances sont proportionnelles aux intensités.

On a donc

$$P_2 \approx P_1 \left(\sin^2 \frac{\varphi_0}{2} - kLh_1 \sin \varphi_0 \right)$$

b) Le signal dû au passage de l'OG est le deuxième terme de cette expression. Il est maximal pour $\sin \varphi_0 = 1$, soit $\varphi_0 \equiv \frac{\pi}{2}$.

Numériquement, la variation de puissance au passage de l'OG vaut 0.18nW, ce qui est extrêmement faible. Toute fluctuation du signal en l'absence de l'OG, c'est-à-dire en définitive de P_1 , pourra être confondue avec le passage d'une OG. Les fluctuations d'intensité du laser utilisé sont dans cette configuration la principale cause de limitation de la sensibilité du dispositif.

5) a) Le nombre moyen de photons est égal à $N = \frac{PT\lambda}{hc}$

soit numériquement : $N = 5 \times 10^{15}$ photons

b) Si le bruit est Poissonien, alors $\Delta N_2 = \sqrt{N_2} = \sqrt{\frac{P_2 T}{\hbar \omega}} = \sqrt{\frac{P_2 T \lambda}{hc}}$.

Les fluctuations de l'énergie lumineuse valent donc $\Delta W_2 = h \nu \Delta N_2 = \sqrt{P_1 \sin^2 \frac{\varphi_0}{2} \frac{Thc}{\lambda}}$.

c) L'énergie lumineuse mesurée due à l'OG vaut $\delta W_{OG} = kP_1 L h_{\min} \sin \varphi_0 T$.

Le signal minimal mesurable correspond à un rapport signal à bruit égal à 1 soit :

$$\sqrt{P_1 \sin^2 \frac{\varphi_0}{2} T \hbar \omega} = kP_1 L h_{\min} \sin \varphi_0 T$$

d'où la valeur du plus petit signal d'OG mesurable :

$$h_{\min} = \frac{1}{4\pi L \cos \frac{\varphi_0}{2}} \sqrt{\frac{\hbar c \lambda}{P_1 T}}$$

d) La sensibilité maximale est atteinte pour $\cos \frac{\varphi_0}{2} = 1$, soit $\varphi_0 = 0$ ($L_1 = L_2$).

Dans ce cas

$$h_{\min} = \frac{1}{4\pi L} \sqrt{\frac{\hbar c \lambda}{P_1 T}}$$

On remarque qu'alors $P_2 = 0$. En fait, lorsque φ_0 se rapproche de zéro, signal et bruit tendent vers 0 tous deux, mais le rapport signal/bruit s'améliore. Expérimentalement, à cause des imperfections du dispositif (la lame n'est pas exactement semi réfléchissante), l'intensité n'est pas nulle lorsque $\varphi_0 = 0$, mais très faible, ce qui est un atout supplémentaire pour ne pas saturer les détecteurs. De plus, d'après la question 3c), toute la puissance revient vers le laser, ce qui permet d'utiliser la technique du « recyclage » : on insère avant l'entrée de l'interféromètre un miroir fortement réfléchissant qui transforme l'ensemble du dispositif en un interféromètre de Fabry-Perot de finesse importante. Si celui-ci est résonnant pour l'onde incidente, l'augmentation de puissance à l'intérieur du DIOG permet une nouvelle amélioration de la sensibilité du détecteur, dont on n'a pas parlé dans ce problème, pour ne pas l'allonger outre mesure.

e) Numériquement, h_{\min} vaut environ $3,7 \times 10^{-19}$. Il est 370 fois plus grand que le signal attendu de 10^{-21} . D'après la lettre de l'énoncé, on ne peut détecter une supernova avec le présent dispositif que si elle se produit jusqu'à des distances inférieures à $100/370 = 0,3$ années lumière. Une coquille dans l'énoncé a malencontreusement rapproché l'amas de la Vierge de notre planète : la distance réelle est de l'ordre de 10^7 années lumière. La portée maximale de détection du dispositif étudié ici est donc en fait de l'ordre de 3×10^6 années lumière.

Partie II : amélioration de la sensibilité du dispositif

1) Pour augmenter le signal donné par l'expression (6), il faut a priori :

- augmenter L . C'est difficile techniquement, et coûteux. De plus le temps de propagation dans l'interféromètre risque de devenir égal à la période d'oscillation de l'onde ;

- augmenter T . C'est impossible vu la durée du train d'onde attendu, ou alors il faut se restreindre à l'étude de sources stationnaires d'OG, comme les étoiles binaires. Celles-ci produisent malheureusement des OG d'amplitude beaucoup plus faibles ;
- augmenter P . 10W, c'est déjà beaucoup pour un laser continu de très grande stabilité. On peut difficilement faire plus dans l'état actuel des techniques ;
- diminuer λ , mais il n'y a pas à l'heure actuelle de bons lasers continus dans l'UV.

2) a) $E_r = E \left\{ r + t e^{i\varphi} (-1) e^{i\varphi} t + t e^{i\varphi} (-1) e^{i\varphi} (-r) e^{i\varphi} (-1) e^{i\varphi} t + \dots \right\}$ (ne pas oublier l'onde directement réfléchie, qui ne pénètre pas dans le Fabry-Perot !). D'où :

$$E_r = E \left\{ r - t^2 e^{2i\varphi} (1 + r e^{2i\varphi} + \dots) \right\} = E \left\{ r - t^2 e^{2i\varphi} \left(\frac{1}{1 - r e^{2i\varphi}} \right) \right\} = E \left(\frac{r - e^{2i\varphi}}{1 - r e^{2i\varphi}} \right)$$

On vérifie que $|E_r|^2 = |E|^2$. Cette relation était attendue, car la lumière ne peut sortir que par l'onde réfléchie et que le dispositif est supposé sans pertes. L'effet du Fabry-Perot est d'ajouter un déphasage à l'onde réfléchie qui varie très rapidement avec sa longueur.

b) Lorsque L est un multiple de la demie longueur d'onde du laser :

$$2\varphi = 2kL - kLh_1 \equiv -kLh_1 \pmod{2\pi}$$

Un développement au premier ordre en h_1 donne alors :

$$E_r = -E \left(1 - ikLh_1 \frac{1+r}{1-r} \right)$$

Tout se passe comme si le trajet parcouru par la lumière était allongé. On constate qu'on obtient la même expression qu'en l'absence de Fabry-Perot, mais avec une OG d'amplitude $h_1 \frac{1+r}{1-r}$. Le facteur d'amplification de l'onde peut être grand si $r \approx 1$ (Fabry-Perot de grande finesse).

3) a) l'amplitude du champ sortant de l'interféromètre vaut maintenant, en utilisant les approximations conseillées par l'énoncé :

$$E_2 = E_1 \left\{ \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) (-1) \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \right) e^{2ik\ell_1} (1 - i\psi) + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) (-1) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) e^{2ik\ell_2} (1 + i\psi) \right\}$$

avec $\psi = kLh_1 \frac{1+r}{1-r}$

b) La variation d'énergie lumineuse due à l'OG vaut alors :

$$\delta W_{OG} = P_1 T k L h_1 \sin \varphi_0 \left[\frac{1+r}{1-r} \right]$$

Il y a amplification du signal par le facteur $F = \frac{1+r}{1-r}$. D'autre part, le bruit sur ce signal est inchangé par rapport à la partie précédente, car le nombre de photons détectés est le même. On améliore donc la sensibilité du dispositif par le facteur F .

c) Si $T=1\%$ alors $F \approx 400$, ce qui est supérieur au facteur manquant de 370 de la partie I. Le dispositif décrit dans cette partie peut donc détecter le signal attendu.

Partie III : isolation sismique des éléments d'optique

1) a) La relation fondamentale de la dynamique appliquée au miroir, assimilé à un point matériel, dans le référentiel terrestre supposé galiléen, s'écrit :

$$fm \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -\frac{fm}{\tau} \frac{dx_1}{dt} - fmg \frac{x_1 - x_0}{L_p}$$

On a donc l'équation : $\frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dx_1}{dt} + g \frac{x_1 - x_0}{L_p} = 0$, avec $\omega_0 = \sqrt{g/L_p}$.

b) On en déduit la relation entre transformées de Fourier :

$$\tilde{x}_1 = \tilde{x}_0 \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau} \approx -\tilde{x}_0 \frac{\omega_0^2}{\omega^2}$$

Il y a atténuation de l'amplitude des oscillations par un facteur 4×10^{-8} . Le mouvement sismique résiduel est donc de $4 \times 10^{-14} m$, ce qui est beaucoup plus grand que la variation de différence de marche due à l'onde gravitationnelle. Il faut donc imaginer un dispositif d'isolation sismique plus efficace.

2) a) L'équation du mouvement du miroir s'écrit :

$$\frac{d^2 x_N}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dx_N}{dt} + \omega_0^2 (x_N - x_{N-1}) = 0$$

Celle de la $j^{\text{ème}}$ masse s'écrit :

$$\frac{d^2 x_j}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dx_j}{dt} + \frac{\omega_0^2}{mg} (t_j (x_j - x_{j-1}) - t_{j+1} (x_{j+1} - x_j)) = 0$$

où $t_j = (f + N - j)mg$ est la tension du $j^{\text{ème}}$ fil, qui vaut, à la limite des petites amplitudes d'oscillation $t_j = (N + f - j)m$.

D'où les relations :

$$A_j \tilde{x}_j = (N + f - j) \tilde{x}_{j-1} + (N + f - j - 1) \tilde{x}_{j+1}$$

$$(1 + A_0) \tilde{x}_N = \tilde{x}_{N-1} = A_N \tilde{x}_N$$

avec les notations de l'énoncé.

b) En exprimant de proche en proche \tilde{x}_j en fonction de \tilde{x}_N , on obtient bien les relations demandées par l'énoncé.

c) On se place dans les conditions où $A_0 \gg 1$. D'où, d'après l'expression (10),
 $A_j \approx A_0 \gg 1$.

On en déduit :

$$B_0 \approx \frac{A_0^N}{f(f+1)\dots(f+N-1)}$$

avec N facteurs au dénominateur.

L'atténuation en amplitude est alors de l'ordre de 2×10^{-19} à 10Hz, et $2,5 \times 10^{-47}$ à 1kHz, ce qui est largement suffisant pour rendre les vibrations résiduelles inférieures au signal attendu pour toutes les fréquences supérieures.

Partie IV : caractéristiques du laser utilisé

1) La formule (5) montre qu'une variation du déphasage φ_0 due à une fluctuation de pulsation $\delta\omega$ de la source entraîne une variation du signal mesuré en l'absence d'OG donnée par :

$$\delta I_2 = \frac{I_1(L_1 - L_2) \sin \varphi_0}{c} \delta\omega$$

L'effet sur l'intensité mesurée des fluctuations de fréquence est donc nul si $L_1 = L_2$: à différence de marche nulle, la cohérence temporelle de la source ne dégrade pas le signal de l'interféromètre. Par contre si L_1 est très légèrement différent de L_2 , ces fluctuations de fréquence induisent des fluctuations de l'intensité mesurée qui sont susceptibles de masquer le signal dû à l'OG. Il faut donc réduire au maximum ces fluctuations.

2) a) Le gain g du milieu amplificateur diminue lorsque l'intensité augmente à cause d'un effet de saturation lié à l'émission induite elle-même : une augmentation de l'onde incidente sur un milieu inversé a pour effet d'augmenter la contribution de l'émission induite, ce qui va provoquer une réduction de la population du niveau le plus excité, donc une réduction du gain du milieu.

Le gain g est maximum à résonance exacte $\omega = \omega_{Nd}$. La largeur à mi-hauteur de la courbe de gain vaut $2\gamma\sqrt{1 + I/I_{sat}}$, elle augmente donc avec la puissance du laser (élargissement radiatif).

b) On a $E_2 = r_s e^{i\omega L'/c} E_1$, et $E'_0 = e^{i\omega L''/c} E_2$.

En régime stationnaire, le champ se retrouve identique à lui-même au bout d'un tour, donc :

$$E_0 \left\{ 1 - r_s e^{g(I)\ell_c + i\frac{\omega}{c}L_t} \right\} = 0$$

c) Si $E_0 \neq 0$, alors $r_s e^{g(l)\ell_c} = 1$, et $\frac{\omega}{c} L_\ell = m2\pi$, où m est un entier.

Donc : $\omega = m\Delta\omega$ avec $\Delta\omega = \frac{2\pi c}{L_\ell}$. Le laser produit donc un champ qui oscille sur l'une des pulsations de résonance de la cavité Fabry-Perot constituée par les deux miroirs du laser. D'autre part :

$$I = I_{sat} \left[\frac{\alpha I_P \ell_c / \ln(1/r_s) - (\omega - \omega_{Nd})^2}{\gamma^2} - 1 \right]$$

expression qui a la forme de l'énoncé avec :

$$a = I_{sat} \frac{\alpha \ell_c}{\gamma^2 \ln(1/r_s)} \text{ et } I_{seuil} = \frac{\gamma^2 + (\omega - \omega_{Nd})^2}{\alpha \ell_c} \ln(1/r_s)$$

La puissance de sortie s'écrit :

$$I_{sortie} = t_s^2 e^{2g(l)\ell_c} I$$

Il y a variation linéaire de l'intensité de sortie du laser en fonction de l'intensité de pompage I_P au dessus du seuil d'oscillation, c'est-à-dire lorsque $I_P > I_{seuil}$.

Ces équations fixent l'intensité du champ laser et non sa phase, qui n'est pas déterminée de manière univoque dans un système stationnaire, où aucune origine des temps n'est privilégiée. Pour une puissance pompe fixe, la condition de seuil fixe une bande de fréquences possibles, à l'intérieur de laquelle existent un nombre déterminé de fréquences $m\Delta\omega$, qui correspondent aux modes propres d'oscillation du laser. Si I_P augmente cette bande s'élargit, et il y a plus de modes susceptibles d'osciller simultanément.

3) Si le laser est monomode, alors $\frac{\delta\omega}{\omega} = -\frac{\delta L_\ell}{L_\ell}$

$$D'où \left(\frac{\delta L_\ell}{L_\ell}\right)_{\max} = \frac{\delta\omega}{\omega} L_\ell = \frac{\delta\nu}{\nu} L_\ell = 1 \text{ pm}.$$

4) a) En écrivant l'équation liant les amplitudes des champs sur le miroir de couplage, supposés tous osciller à la même fréquence $\omega = \omega_{Nd}$, on obtient :

$$E'_0 = r_s E_1 e^{i\frac{\omega_{Nd}}{c}(L'_\ell - \ell_c)} + t_s E_{in} e^{i\frac{\omega_{Nd}}{c} L'}$$

$$D'où \quad E_0 = \frac{t_s E_{in} e^{i\frac{\omega_{Nd}}{c} L'}}{1 - r_s e^{g(l)\ell_c} + i\frac{\omega_{Nd}}{c} L'_\ell}.$$

b) On en déduit la relation complexe :

$$\left(1 - r_s e^{g(l)\ell_c} + i\frac{\omega_{Nd}}{c} L'_\ell \right) \sqrt{I_0} = t_s \sqrt{I_{in}} e^{i\varphi_e}$$

En en prenant la partie imaginaire :

$$-r_s \sin\left(\frac{\omega_{Nd} L_\ell}{c}\right) e^{g(I_0)\ell_c} \sqrt{I_0} = t_s \sqrt{I_{in}} \sin \varphi_e$$

c) Lorsqu'il n'est pas injecté, le laser esclave oscille avec une pulsation ω qui est résonnante pour sa cavité, mais, comme on l'a vu à la question 2c), il est fortement multimode. Lorsqu'il est injecté, il devient monomode à la fréquence du laser maître. Si d'autre part son intensité reste égale à son intensité non injectée I_0^{libre} (condition d'injection faible), alors il oscille avec une valeur de φ_e donnée par l'équation précédente. Le sinus étant limité entre -1 et 1 , cette équation n'a de solution que si :

$$\left| \sin\left(\frac{\omega_{Nd} L'_\ell}{c}\right) \right| < \frac{t_s}{r_s} e^{-g(I_0^{libre})\ell_c} \sqrt{\frac{I_{in}}{I_0^{libre}}}$$

Cette condition impose des limites sur la valeur de la longueur L'_ℓ de la cavité du laser E. Soit L_0 une longueur de la cavité du laser E correspondant à une résonance exacte avec la pulsation ω_{Nd} de l'onde incidente du laser M ($L_0 = m \frac{2\pi c}{\omega_{Nd}}$). La relation précédente est satisfaite dans une plage d'extension $(\Delta L'_\ell)_{\max}$ autour de L_0 telle que :

$$(\Delta L'_\ell)_{\max} = 2\lambda \frac{t_s}{2\pi r_s} e^{-g(I_0^{libre})\ell_c} \sqrt{\frac{I_{in}}{I_0^{libre}}}$$

Dans cette plage (d'extension finie) de longueur pour la cavité du laser E, le champ du laser esclave se verrouille en phase sur le laser maître, en prenant donc ses propriétés de stabilité de fréquence, tout en gardant une grande puissance. En particulier, sa fréquence ne dépend pas des fluctuations de longueur optique de la cavité du laser E.

Partie V : effets parasites pouvant masquer le passage d'une onde gravitationnelle

1) a) $n - 1$ est proportionnel à la masse volumique du gaz, donc, pour un gaz parfait, à Π/T :

$$n = 1 + (n_0 - 1) \frac{\Pi T_0}{\Pi_0 T}$$

La variation d'indice induite par une variation de température vaut alors :

$$\Delta n = (n_0 - 1) \frac{\Pi}{\Pi_0} \frac{\Delta T}{T_0}$$

D'où :

$$\Pi = \frac{\Pi_0 T^2 h_1}{(n_0 - 1) T_0 \Delta T}$$

Numériquement, cette pression est de l'ordre de $10^{-7} Pa$.

b) Les variations de température dans des systèmes de cette taille sont des phénomènes lents, qui n'oscillent pas à la fréquence d'1kHz : on peut les discriminer du signal d'OG attendu.

c) Le nombre de molécules dans un bras de l'interféromètre vaut $N = \frac{\Pi SL}{k_B T}$ et fluctue donc de \sqrt{N} . Il en résulte des fluctuations d'indice qui valent :

$$\Delta n = (n_0 - 1) \frac{k_B T_0^2 \Delta N}{\Pi_0 SLT} = \frac{n_0 - 1}{\Pi_0} \sqrt{\frac{\Pi k_B T_0^2}{SLT}}$$

D'où la pression maximale autorisée : $\Pi_{\max} = \left(\frac{\Pi_0 h_1}{n_0 - 1} \right)^2 \frac{SLT}{k_B T_0^2}$

Numériquement : $\Pi_{\max} \approx 0,01 Pa$ pour $S=1m^2$. A $10^{-5} Pa$, l'effet est 1000 fois plus faible et n'est donc pas gênant.

2) La force due à l'impact des photons sur le miroir vaut :

$$F = 2\hbar k \times (\text{débit de photons}) = 2\hbar k \frac{P}{\hbar \omega} = \frac{2P}{c}$$

où P est la puissance lumineuse.

Les fluctuations de cette force valent donc :

$$\Delta F = 2\hbar k \frac{\Delta N}{T_m}$$

où T_m est le temps de mesure et $N = \frac{PT_m}{\hbar \omega}$. On en déduit : $\Delta N = \sqrt{\frac{PT_m}{\hbar \omega}}$. Finalement :

$$\Delta F = 2 \sqrt{\frac{\hbar k P}{c T_m}}$$

b) Le déplacement moyen x du miroir vaut : $x = \frac{F}{k_{\text{pendule}}} = \frac{F}{m \omega_0^2}$, et les fluctuations de position dues à des fluctuations de la force, supposée statique, valent :

$$\Delta x = \frac{2}{m \omega_0^2} \sqrt{\frac{\hbar k P}{\lambda c T_m}}$$

Numériquement : $\Delta x \approx 1,5 \times 10^{-18} m$ pour 10W et 0,1ms de temps de mesure. C'est légèrement inférieur à l'effet attendu. Les composantes de haute fréquence des fluctuations de la force sont de plus atténuées par l'isolation pendulaire.

Le déplacement moyen x est beaucoup plus grand, mais constant dans le temps, et identique dans les deux bras. Il n'affecte donc pas la mesure de l'OG.

3) Les autres effets susceptibles de simuler le passage de l'OG sont (liste non exhaustive) :

- le mouvement Brownien à la température ambiante de la surface du miroir et des suspensions ;
- les fluctuations de direction du faisceau laser ;
- le chauffage des miroirs de couplage des Fabry-Perot et de la lame séparatrice induit par l'absorption de la lumière ;
- l'effet de la diffusion de la lumière incidente par les parois des tubes à vide, dont une faible partie est couplée au signal de sortie.

Agrégation de sciences physiques

Concours externe

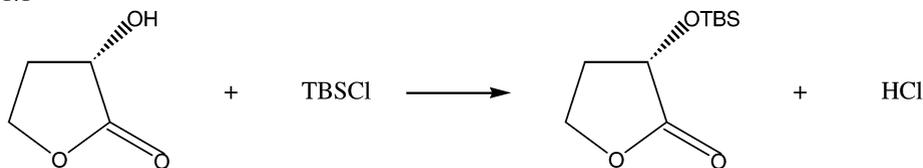
OPTION CHIMIE

Composition de chimie ♦ Session : 2001

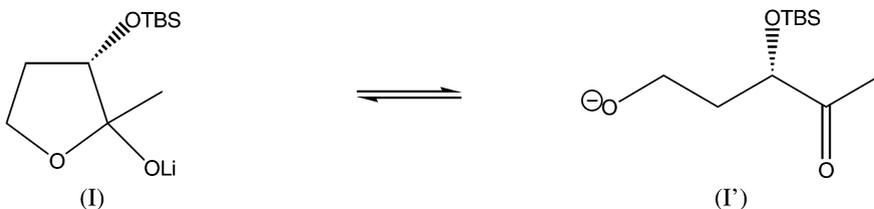
1^{ère} partie : Synthèse de l'épothilone D

I. Préparation du fragment A

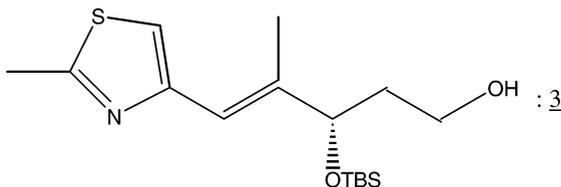
1.1



1.2



1.3



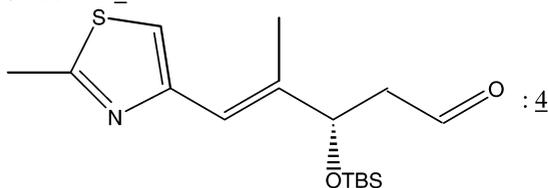
Réaction de Wittig. Mécanisme :

Formation de l'ylure de phosphore par action de l'amidure sur 2. Cycloaddition [2 + 2] sur le carbonyle de (I'), avec formation d'un oxaphosphétane, suivie de l'élimination de O=P₃ et formation de la double liaison C=C.

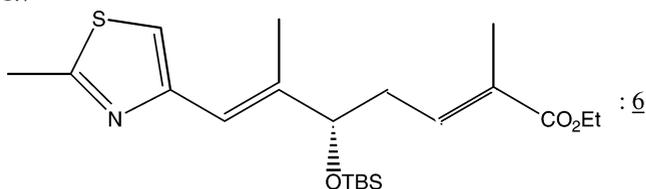
1.4 Ylure stabilisé, obtention majoritaire de l'alcène E

1.5 Effet Overhauser nucléaire, NOE

1.6 Oxydation de Swern

On obtient 4.

1.7



Rôle de l'éther-couronne : piéger le cation K^+ , de manière à laisser le carbanion « libre » pour attaque nucléophile sur le $C=O$.

1.8.a) Réduction de la fonction ester en alcool(I).

1.8.b) Condensation redox de Mukaiyama

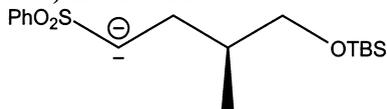
Formation de l'espèce oxophile $I-PPh_3^+$ à partir du diiode et de triphénylphosphane. Attaque nucléophile de l'oxygène de l'alcool sur le phosphore. Le nucléophile I^- provoque ensuite le départ de $O=PPh_3$.

Bilan :

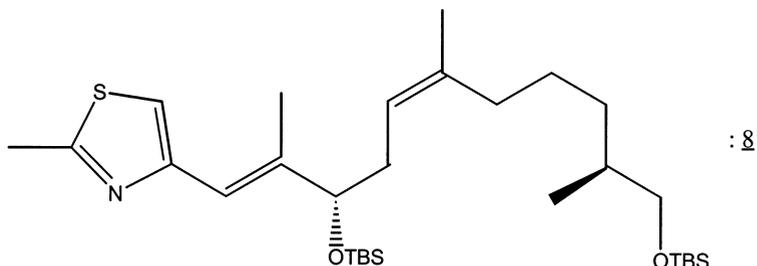
Rôle de I_2 : oxydant, électrophile.Rôle de l'imidazole : base, « piège » HI formé.

II. Couplage des fragments A et B

2.1.a) Intermédiaire :

Carbanion stabilisé par effet électroattracteur du groupement SO_2 .2.1.b) S_N2 \underline{I} et \underline{I}' sont des diastéréoisomères.

2.2



Na/Hg : amalgame réducteur ; désulfonation avec départ de PhSO_2^- . Mécanisme présumé radicalaire.

Monohydrogénophosphate : acide faible ; donneur de proton.

2.3.a) Déprotection de l'éther silylé terminal en milieu acide fort : on obtient 9, ol(I).

Oxydation douce de 9 en aldéhyde 10.

2.3.b) CSA : acide fort ; acide encombré : déprotection sélective de l'éther silylé terminal.

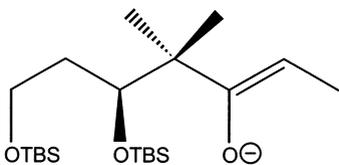
2.3.c) Oxydation par le periodinane = oxydation de Dess-Martin Dans la dernière étape, l'iode est réduit et passe du degré d'oxydation +III au degré d'oxydation +I.

2.3.d) Disparition de la bande OH des alcools (vers 3300 cm^{-1}) et apparition de la bande d'élongation des C=O (vers 1720 cm^{-1}).

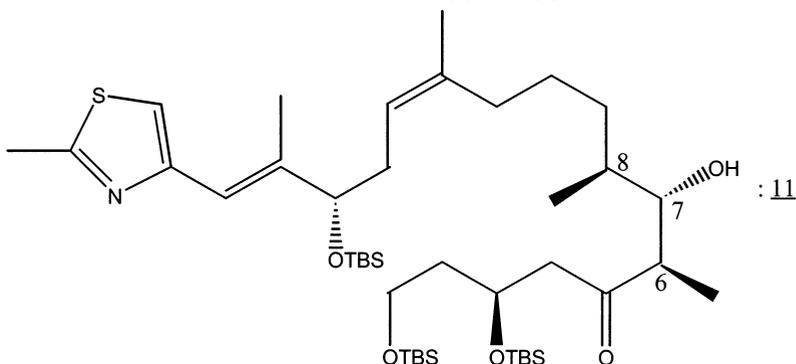
III. Couplage entre le composé C et le composé 10

3.1.a)

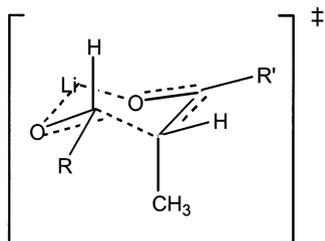
Intermédiaire réactionnel de configuration Z :



Configuration absolue des C* : C6 (R) ; C7 (S) ; C8 (S)



3.1.b) Modèle d'état de transition :



3.2 Silylation de la fonction ol(II) du C7 de 11. On obtient 12.

Rôle de la 2,6-diméthylpyridine : base et nucléophile.

3.3 Déprotection sélective de l'éther silylé terminal. On obtient 13.

Oxydant : CrO₃ / pyridine.

3.4 Déprotection des éthers silylés par les ions fluorure F⁻. Exemple de réactif : le fluorure de tétrabutylammonium NBu₄F.

3.5 Protocole de macrolactonisation :

* activation de la fonction acyle par le chlorure de trichlorobenzoyle ou l'iodure de N-méthylpyridinium, par exemple ;

* conduite de la manip dans des conditions de « pseudo-dilution », en introduisant très lentement l'hydroxyacide dans une solution contenant l'activateur.

3.6 RMN ¹H.

* H de C2 : diastéréotopiques ; doublet dédoublé à δ ≈ 2,5-3 ppm

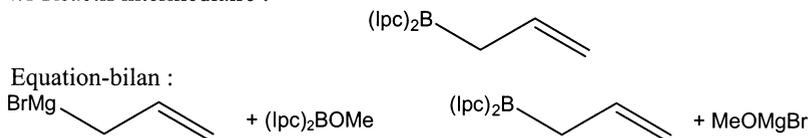
* H de C3 : doublet dédoublé à δ ≈ 3,5 ppm

3.7 Rendement global : ρ ≈ 7%

Deuxième partie : Synthèse de l'épothilone E

IV. Préparation du fragment D

4.1 Réactif intermédiaire :

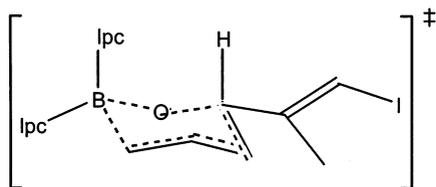


4.2 Intérêt de la décantation : séparer le réactif intermédiaire et les sels de magnésium.

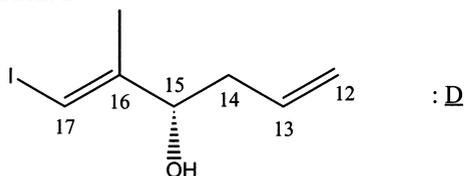
Dans le pentane : (lpc)₂BCH₂CH=CH₂

Solide décanté : les sels de magnésium

4.3 Complexe activé : cyclique, à 6 chaînons ; chaise plus ou moins déformée, avec le C=O de l'aldéhyde coordonné au bore



On obtient D.



4.4 Ajout de méthanol : formation de $(lpc)_2BOMe$.

4.5 $H_2O_2 + HCO_3^- = HOO^- + CO_2 + H_2O$

4.6 Affectation des signaux RMN 1H :

H de OH : s élargi à 2,47 ppm

H de CH_3 : s à 1,79 ppm

H de C12 : dd à 5,10-5,11 ppm ; 2J 2,5 Hz ; $^3J_{cis}$ 6 - 14 Hz (10) ; $^3J_{trans}$ 14 - 20 Hz (16)

H de C13 : dddd à 5,70 ppm ; $^3J_{trans}$, $^3J_{cis}$, 3J 7 Hz

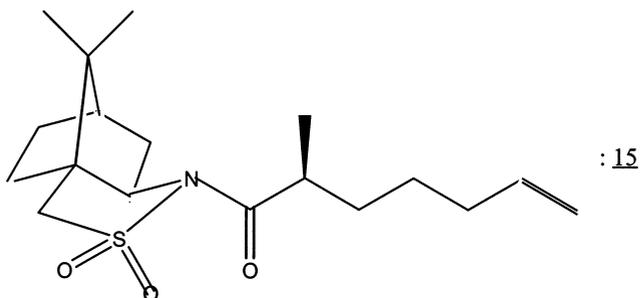
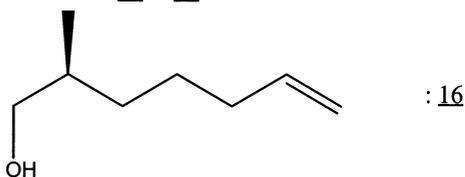
H de C14 : ddd à 2,26-2,33 ppm

H de C15 : dd à 4,17 ppm

H de C17 : s à 6,26 ppm

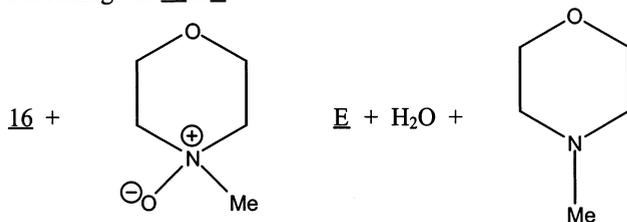
V. Préparation du fragment **E** et du composé **19**

5.1 Structures de **15** et **16**

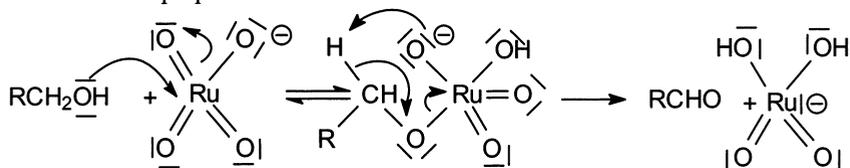


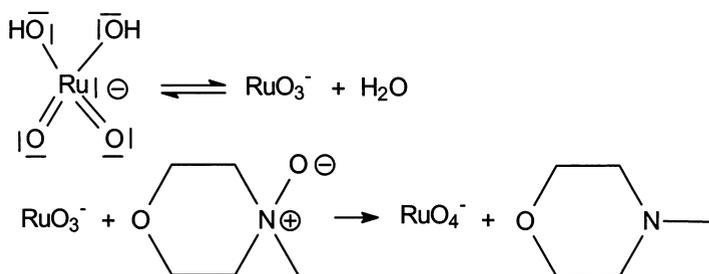
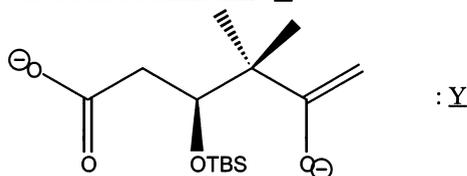
Rôle de LiAlH_4 : réduire la fonction carbonyle en ol.

5.2 Passage de **16** à **E**



5.3 Mécanisme proposé :

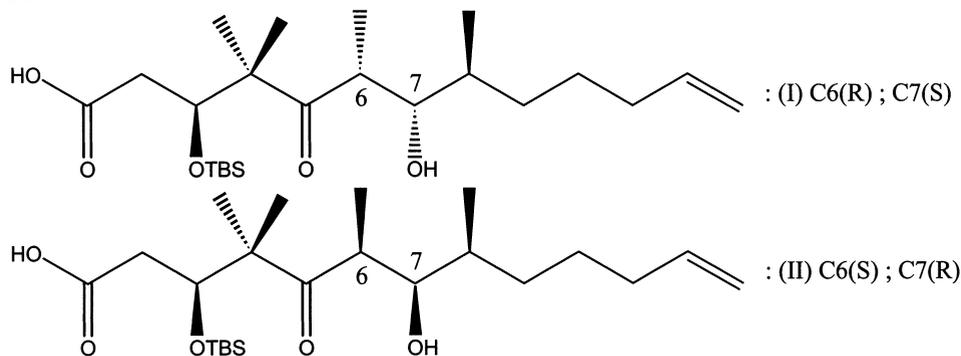


5.4 Structure de l'intermédiaire Y

Conditions opératoires

* LDA (2,3 équiv., léger excès) : 2 équivalents nécessaires, un qui réagit avec la fonction acide, l'autre pour former l'énolate.

* réaction à -78°C : réaction avec l'acide carboxylique, puis à -30°C pour achever la formation de l'énolate ; basse température, on forme l'énolate cinétique, qui est ici l'énolate Z

VI. Préparation du fragment 24

6.1 Rdt pour chacun des 2 esters

ester 20 (de 18) : $\rho = (2/5) \times 0,82 = 0,33$ 33%

ester 21 (de 19) : $\rho = (3/5) \times 0,82 = 0,49$ 49%

6.2 Equation-bilan :



6.3 Mécanisme plausible

1^{ère} étape : réaction acidobasique entre acide carboxylique et DMAP

2^{ème} étape : attaque nucléophile du carboxylate sur C central de DCC et protonation de l'atome d'N (H^+ de DMAPH⁺)

3^{ème} étape : attaque nucléophile de l'atome d'O de l'alcool sur le C carboxylique (activé)

4^{ème} étape : formation de l'ester avec départ de $O=C(NHCy)_2$

Rôle de DMAP : base, permet la formation du carboxylate, meilleur nucléophile que l'acide

Intérêt de DCC : activation du C=O carboxylique.

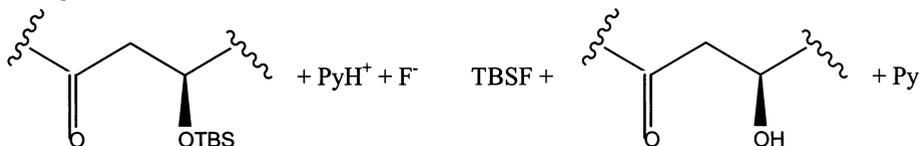
6.4 RMN ¹H

Différence entre 22 et 23 : les H éthyléniques

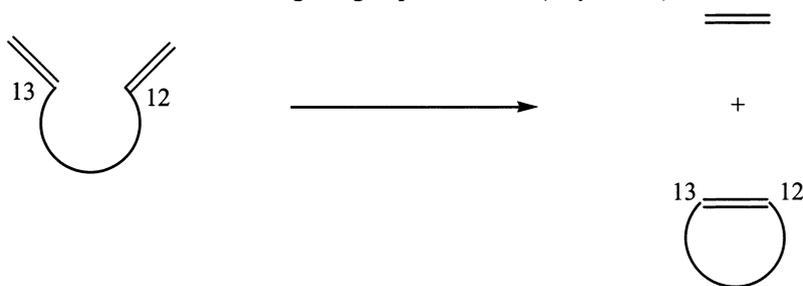
22 : 2 H en cis ; ³J_{cis}, de 6 à 14 Hz

23 : 2 H en trans ; ³J_{trans}, de 14 à 20 Hz

6.5 Equation-bilan



6.6.a) Métathèse : réaction d'échange de groupements CH₂ (alkylidènes) entre 2 oléfines. Ici :



6.6.b) Suite de réactions électrocycliques

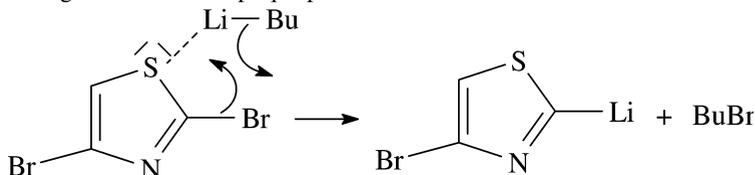
cycloaddition [2 + 2], suivie d'une rétro-cycloaddition [2 + 2]

Règles de Woodward-Hoffmann : 4 électrons π mis en jeu. Par voie thermique, la réaction se fera selon un mode supra-antara ou antara-supra.

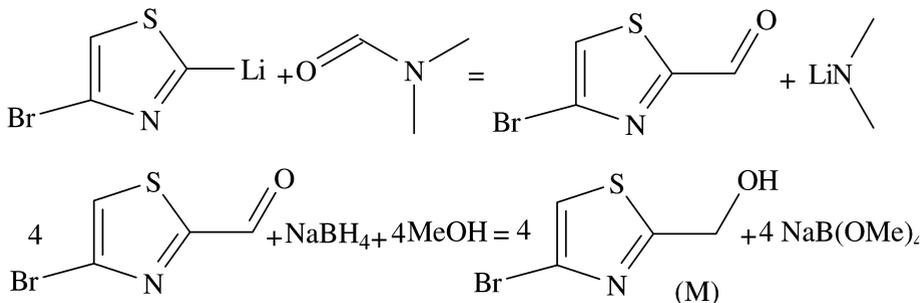
VII. Couplages

VII.7.1.

La régiosélectivité s'explique par le mécanisme concerté suivant :



VII.7.2.



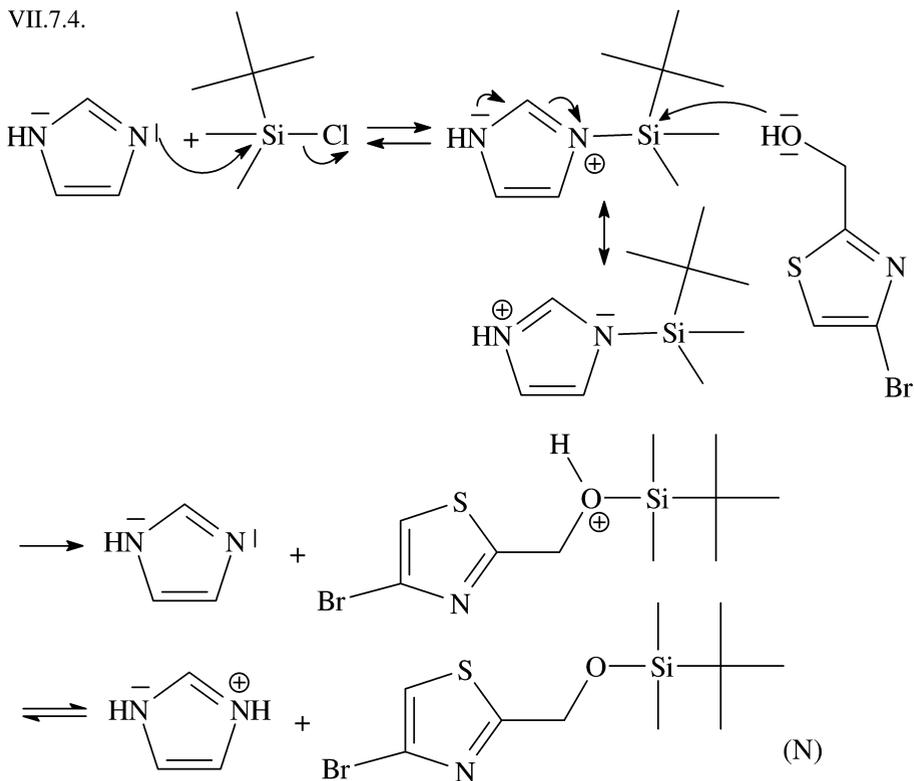
VII.3.

M IR $\nu(\text{OH})$ liés par liaison hydrogène à 3288 cm^{-1}

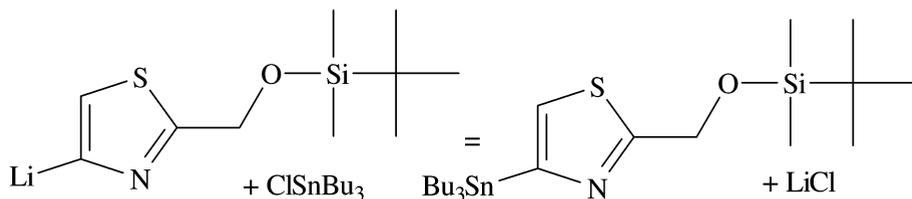
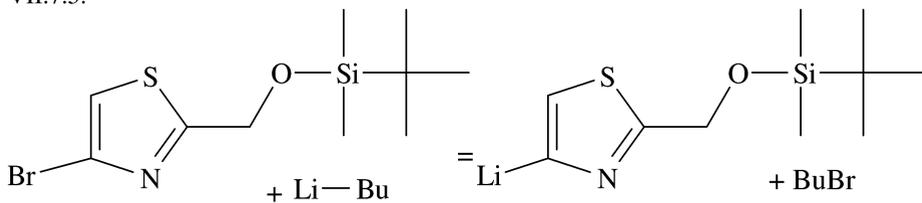
$^1\text{H-RMN}$: 4,93 ppm le singlet du groupe CH_2 et à 7,20 ppm le singlet du proton du cycle.

$^{13}\text{C-RMN}$: 62 ppm le C porteur du groupe alcool, à 117 et 124 ppm les C liés par la double liaison et à 173 ppm le C qui relie S et N.

VII.7.4.



VII.7.5.

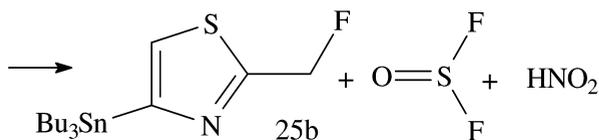
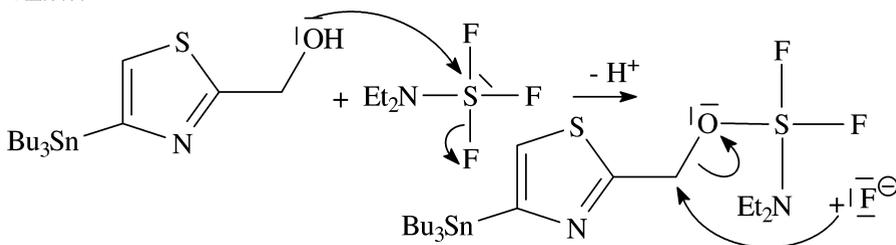


VII.7.6.

Il y aurait eu $RCH_2OH + BuLi = RCH_2OLi + BuH$

$RCH_2OH + ClSnBu_3 = RCH_2OSnBu_3 + HCl$

VII.7.7.



VII.7.8.

25b 1H -RMN 5,69 ppm : 2 H du groupe CH_2 -F couplés avec F ($J=47,5$ Hz).

7,41 ppm : H du cycle

^{13}C -RMN

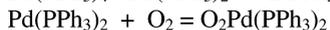
68 ppm : C du groupe CH_2F

118-155 ppm : les deux $C=C$ du cycle

176 ppm : le C entre S et N

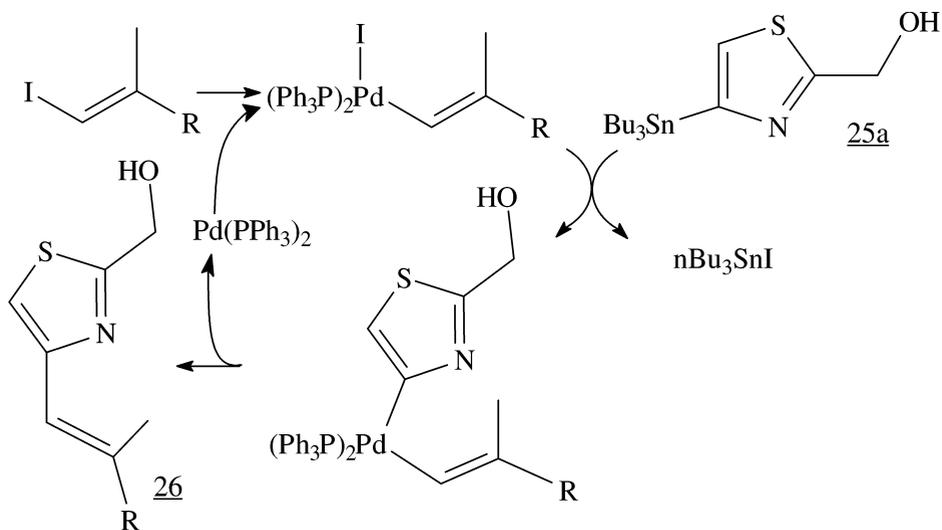
VII.7.9.

Les complexes zérovalents du palladium réagissent avec le dioxygène de l'air :



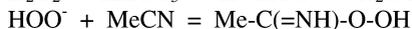
VII.7.10.

Toutes les réactions de couplages catalysées par Pd (ou Ni) se déroulent en trois étapes : addition oxydante avec formation d'une entité organopalladiée, transmétallation avec formation d'un diorganopalladium et élimination réductrice avec libération du métal au degré d'oxydation initial et du produit de couplage (le détail de chaque étape est loin d'être complètement élucidé).

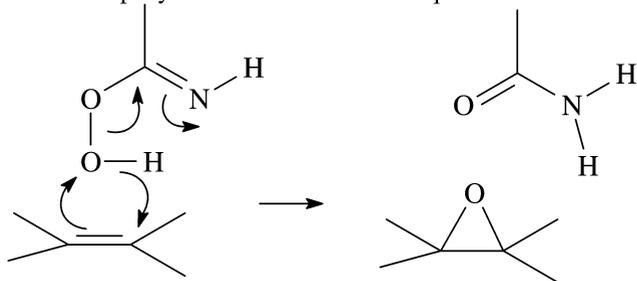


VII.7.11.

Les réactifs interagissent d'abord par un processus classique acido-basique pour produire l'anion hydroperoxyde très nucléophile, celui-ci réagit alors en tant que tel sur l'acétonitrile pour former le vrai réactif d'époxydation.



VII.7.12. Époxydation : mécanisme classique



Agrégation de sciences physiques

Concours externe

OPTION CHIMIE

Problème de chimie ♦ Session : 2001

Première partie

Dynamique moléculaire en phase gazeuse

A. SURFACE D'ÉNERGIE POTENTIELLE

I. Translation d'ensemble

$$I.1. \quad \hat{H} = \sum_{r=1}^{\ell} -\frac{\hbar}{2m_r} \nabla_r^2 + \sum_{r \neq s} \frac{C_r C_s e^2}{4\pi \epsilon_0 R_{sr}}$$

$$I.2. \quad \text{Équation de Schrödinger : } \boxed{\hat{H} \psi = E_{tot} \psi}$$

ψ dépend de 3ℓ coordonnées.

$$I.3. \quad X_G = \left(\sum_{r=1}^{\ell} m_r X_r \right) / M \quad \text{et} \quad X'_r = X_r - X_G$$

$$I.4. \quad \hat{T}_G \text{ doit correspondre à l'énergie cinétique de translation de la molécule A dans le référentiel du laboratoire : } \hat{T}_G = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_G^2.$$

Démonstration : On a :

$$\frac{\partial X_G}{\partial X_i} = \frac{m_i}{M}$$

$$\frac{\partial X'_r}{\partial X_i} = -\frac{m_i}{M} \quad \text{si } i \neq r$$

et :

$$\frac{\partial X'_r}{\partial X_r} = -\frac{m_r}{M} + 1$$

$$\frac{\partial^2}{\partial X_1^2} = \left(\frac{\partial X_G}{\partial X_1} \right) \left(\frac{\partial X_G}{\partial X_1} \right) \frac{\partial^2}{\partial X_G^2} + 2 \sum_{r=2}^{\ell} \frac{\partial X_G}{\partial X_1} \frac{\partial X'_r}{\partial X_1} \frac{\partial}{\partial X_G} \frac{\partial}{\partial X'_r} + \sum_{r,s=2}^{\ell} \left(\frac{\partial X'_1}{\partial X_1} \right) \left(\frac{\partial X'_1}{\partial X_1} \right) \frac{\partial}{\partial X'_r} \frac{\partial}{\partial X'_s}$$

$$\boxed{\frac{\partial^2}{\partial X_1^2} = \frac{m_1^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial X_G^2} + 2 \sum_{r=2}^{\ell} \frac{m_1^2}{M^2} \frac{\partial}{\partial X_G} \frac{\partial}{\partial X'_r} + \sum_{r,s=2}^{\ell} \frac{m_1^2}{M^2} \frac{\partial}{\partial X'_r} \frac{\partial}{\partial X'_s}}$$

puis pour $i \neq 1$:

$$\hat{T}_G \left[\begin{array}{l} \frac{\partial^2}{\partial X_i^2} = \frac{m_i^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial X_G^2} - 2 \sum_{r=2}^{\ell} \frac{m_r^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial X_G \partial X'_r} + \sum_{r,s=2}^{\ell} \frac{m_r^2}{M^2} \frac{\partial}{\partial X'_r} \frac{\partial}{\partial X'_s} + \frac{2 m_i}{M} \frac{\partial}{\partial X_G} \frac{\partial}{\partial X'_i} \\ - 2 \sum_{s=1}^{\ell} \frac{m_s}{M} \frac{\partial^2}{\partial X_s \partial X_i} + \frac{\partial^2}{\partial X_i'^2} \end{array} \right]$$

\hat{T}^0

Les autres termes conduisent aux expressions demandées.

I.5. ψ se factorise en : $\psi = \phi_G \cdot \psi (X'_2, Y'_2, Z'_2, \dots, Z'_r)$.

États propres ϕ_G : onde plane, translation $\phi_G = A \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_G)$, solution de $\hat{T}_G \phi_G = E_{trans} \phi_G$ avec

$$\vec{k} = \text{vecteur d'onde} \quad \left\| \vec{k} \right\|^2 = \frac{2 M}{\hbar^2} E_{trans}$$

II. Approximation de Born-Oppenheimer

II.1. $\psi = \psi_G \cdot \phi_{rve}$

II.2. Non à cause de la différence du barycentre de la molécule ($e^- + \text{noyaux}$) et de celui des noyaux et le potentiel V n'est pas séparable : il ne permet pas de découpler les électrons des noyaux.

II.3. Les électrons étant plus mobiles que les noyaux (plus légers), leur mouvement s'adapte instantanément à celui des noyaux.

De plus, on néglige la différence entre les deux barycentres.

On néglige :

- ♦ $\frac{-\hbar^2}{2 M_N} \sum_{i,j} \nabla_i \cdot \nabla_j$;
- ♦ $\frac{\hbar^2}{2 M_N} \sum_{A,B} \nabla_A \cdot \nabla_B$.

II.4. \vec{r}_e : variables ; \vec{R}_n : paramètres.

II.5. E_e dépend de la distance R_{AB} entre les deux protons.

$$\hat{H} \phi_e = E_e \phi_e$$

avec :
$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2 m_e} \sum_{i=1}^2 \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 R_{AB}} - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \left(\sum_{i=1}^2 \frac{1}{R_{Ai}} + \frac{1}{R_{Bi}} \right)$$

$$\text{II.6.} \quad \left(\hat{T}_n + E_e(R_{AB}) \right) \psi_{rv} = E_{rv} \psi_{rv}$$

$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ permet de ramener le problème à deux corps à celui d'une particule fictive dans le référentiel barycentrique.

II.7. Estimation de $V(R_v)$ par des méthodes quantiques « ab initio » (méthode directe).

Les données spectroscopiques (spectre ro-vibrationnel) permettent d'ajuster une surface d'énergie potentielle (méthode indirecte).

Cette estimation est très difficile à cause des termes de répulsion interélectronique.

II.8. 3N-6 (molécule non-linéaire).

3N-5 (molécule linéaire).

Approximation harmonique :

$$V = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{2} k_i Q_i^2$$

avec Q_i modes normaux.

Développement de Taylor à l'ordre 2 autour de la position d'équilibre, valable aux faibles énergies d'excitation.

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad ; \quad \nu = \frac{\omega}{2\pi} \quad ; \quad E_\nu = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec } \nu \in \mathbb{N}$$

$$\sigma = \frac{1}{\nu}$$

II.9. Instabilité d'un niveau électronique dégénéré vis-à-vis d'un couplage avec une vibration non totalement symétrique. C'est ce couplage entre mouvement des noyaux et des électrons qui est en contradiction avec l'approximation de Born-Oppenheimer.

A basse température, le système est piégé dans l'une des géométries distordues.

Exemples : $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; cyclobutadiène \square

II.10 Même phénomène appliqué à un composé périodique. C'est une interaction électron-phonon qui est à l'origine de l'instabilité.

Ce phénomène est observé à basse température. Une augmentation de pression peut avoir pour effet d'empêcher la distorsion.

Exemples : polyacétylène ; KCP: $K_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3}$

III. Détermination de l'énergie de dissociation D_0 de la molécule de dihydrogène H_2

III.1. $^2S_{\frac{1}{2}}$

III.2. Configuration $2s \rightarrow ^2S_{\frac{1}{2}}$.

Configuration $2p \rightarrow {}^2P_{\frac{3}{2}}$ et ${}^2P_{\frac{1}{2}}$.

Multiplicité de spin J

P signifie $L = 1$.

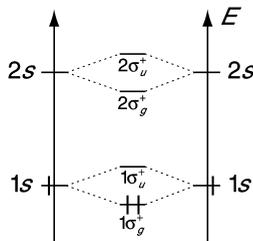
États de plus basse énergie : ${}^2S_{\frac{1}{2}}$, ${}^2P_{\frac{1}{2}}$.

III.3. μ_H représente la masse réduite de l'atome d'hydrogène.

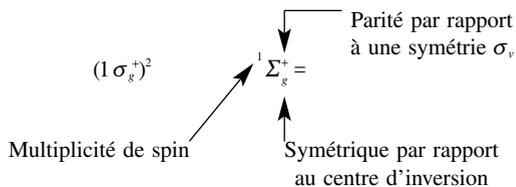
$$\Delta E = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad (\text{règles de Ritz})$$

$$\Delta E = \frac{3}{4} R_H = 82258,2 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{et non pas } 82303 \text{ cm}^{-1})$$

III.4.



III.5.



Σ : la projection du moment cinétique orbitaire sur l'axe internucléaire est nulle.

Corrélation : $H 1s + H 1s$

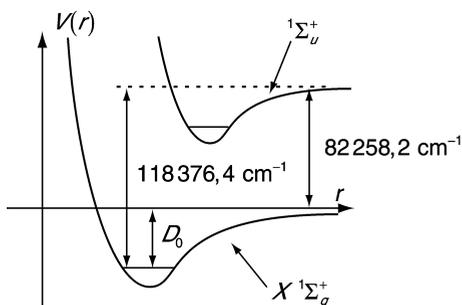
III.6. Quatre microétats :

$$|1\sigma_g, 2\sigma_u| ; |\overline{1\sigma_g}, \overline{2\sigma_u}| ; |1\sigma_g, \overline{2\sigma_u}| \text{ et } |\overline{1\sigma_g}, 2\sigma_u|$$

Termes :

$${}^3\Sigma_u^+ + {}^1\Sigma_u^+$$

III.7.



Par différence, on obtient : $D_0 = 36118,2 \text{ cm}^{-1}$

III.8. Le moment dipolaire et de symétrie u donc on ne peut relier que des états de symétries (u ou g) différentes.

IV. Dynamique sur une surface d'énergie potentielle par femtochimie

IV.1. $\theta = 90^\circ$ correspond à la géométrie stable d'un état excité d'un alcène. On peut ajouter : la double liaison est rompue + répulsion stérique des phényles.

IV.2. Étude de la réaction sur des durées très courtes (centaine de fs).

Le paquet d'onde se trouve à la verticale pour $t = 0$ d'après le principe de Franck-Condon.

IV.3. $s = 3N - 6$ avec $N = 26$ atomes. Donc $s = 72$.

La coordonnée θ joue un rôle fondamental. Les modes de vibration des phényles jouent des rôles mineurs (angle ϕ par exemple).

IV.4. Une décroissance exponentielle.

IV.5. IV.5.a. La figure 3 montre que les coordonnées θ et ϕ sont couplées (pas indépendantes).

IV.5.b. Il y a transfert d'énergie intramoléculaire entre les mouvements selon θ et ϕ .

IV.5.c. La figure 3 montre que l'énergie potentielle $V(\phi)$ est proche d'un potentiel harmonique dont la constante k dépend du paramètre θ :

$$V(\phi) \simeq \frac{1}{2} k(\theta) \phi^2 \quad \text{avec } k \downarrow \text{ quant } \theta \uparrow.$$

IV.5.d. γ^{-1} est caractéristique de la durée de vie de l'état excité selon la variable $\theta \simeq$ temps pour aller de $\theta = 0^\circ$ à $\theta = 90^\circ$.

IV.5.e. Influence de λ_1 : le comportement est non ergodique ; sinon, la réaction serait d'autant plus rapide que l'énergie de l'impulsion pompe est grande.

B. CONSTANTE DE VITESSE POUR UNE RÉACTION UNIMOLÉCULAIRE : THÉORIE RRKM

I. Établissement de l'expression RRKM pour $k(E)$

I.1.
$$k(E, t) = \frac{\text{nombre de trajectoires traversant l'état de transition pendant } dt}{\text{nombre de trajectoires n'ayant pas encore traversé}}$$

$$k(E, t) = \frac{dn}{n dt}$$
 est en s^{-1} , ce qui définit bien k .

I.2. Il faut connaître la surface d'énergie potentielle.

Difficultés : définir une surface de transition, une coordonnée de réaction et intégrer un grand nombre de trajectoires. Tout ceci est difficile.

I.3. $f(T) = \text{constante}$; à tout instant, $k(E, t)$ est indépendante de t , d'où $k(E)$.

I.4. I.4.a. On surestime k en ne prenant pas en compte les demi-tours.

I.4.b. p_r représente une quantité de mouvement : $\mu_r v_r$ avec $v_r = \frac{dq_r}{dt}$, ce qui donne $dq_r = \frac{p_r}{\mu_r} dt$ ($\mu_r =$ masse réduite).

La sommation est effectuée pour une impulsion p_r (quantité de mouvement) variant de 0 à $+\infty$, tandis que les autres grandeurs q_u et p_u varient de $-\infty$ à $+\infty$.

I.4.c. Approximation harmonique :

$$H^\ddagger(q_u, p_u) = \sum_u \left(\frac{p_u^2}{2\mu_u} + \frac{1}{2} k_u q_u^2 \right)$$

I.4.d.
$$k(E) = \frac{\int_0^{E - \Delta V^\ddagger} dE_r \int_{-\infty}^{+\infty} dq_u \int_{-\infty}^{+\infty} dp_u \delta[H - E]}{\int \dots \int d\Gamma \delta(H - E)}$$

I.4.e.
$$k(E) = \frac{\int_0^{E - \Delta V^\ddagger} dE_r h^{3-1} \rho^\ddagger(E - E_r - \Delta V^\ddagger)}{h^3 \rho(E)}$$

Au numérateur intervient la densité d'états dans l'état de transition tandis qu'au dénominateur, c'est la densité d'états pour l'énergie E qui est à prendre en compte.

I.4.f. On a la relation suivante entre W et ρ :

$$\rho(E) = \frac{W(E + dE) - W(E)}{dE}$$

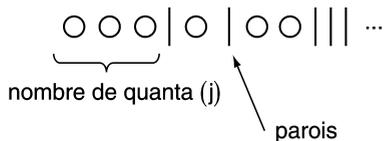
$$k(E) = \frac{\int_0^{E - \Delta V^\ddagger} \rho^\ddagger(E - E_r - \Delta V^\ddagger) dE_r}{h \rho(E)}$$

Le numérateur représente le nombre d'états des modes perpendiculaires d'énergie comprise entre 0 et $E - \Delta V^z$ c'est-à-dire $W^z(E - \Delta V^z)$.

I.4.g. h est en J.s, ρ en J^{-1} et W sans unités. $k(E)$ est donc en s^{-1} .

I.4.h. Lorsque E augmente, le nombre d'états W^z augmente, donc $k(E)$ augmente avec E . De plus, on a $k(\Delta V^z) = 0$. Hypothèse : ρ augmente moins vite que W^z .

I.5. I.5.a.



$$N_j(E) = C_j^{j+s-1} = \frac{(j+s-1)!}{j!(s-1)!}$$

I.5.b. $j \gg s - 1$: c'est le cas de petite molécule très excitées.

$$N_j(E) = \frac{(j+s-1)(j+s-2)\dots(j+1)}{(s-1)!} \approx \frac{j^{s-1}}{(s-1)!}$$

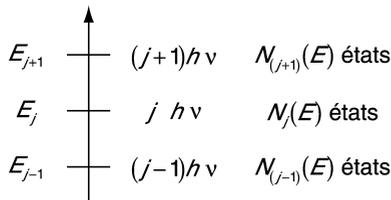
I.5.c. On a :

$$E = jh\nu \rightarrow j = \frac{E}{h\nu}$$

et :

$$N_j(E) = \frac{E^{s-1}}{(h\nu)^{s-1}(s-1)!}$$

On a la situation :



Soit $\delta E = h\nu$ l'écart entre j et $j + 1$.

On a :

$$N_j(E) \simeq \rho(E)\delta E \rightarrow \rho(E) = \frac{N(E)_j}{\delta E}$$

ou :

$$\rho(E) = \frac{E^{s-1}}{(h\nu)^s (s-1)!}$$

I.5.d.

$$E_{pz} = \sum_{i=1}^s \frac{1}{2} h\nu_i = \sum_{i=1}^s \frac{1}{2} \hbar\omega_i$$

II. Application à la dissociation du cétène

- II.1. On lit $\Delta V^\ddagger \simeq 28250 \text{ cm}^{-1}$ sur la figure 5, correspondant au seuil d'énergie pour $k(E)$.
- II.2. Oui, $k(E)$ est une fonction croissante de E . L'énergie semble se redistribuer rapidement entre les modes de vibration et celui de dissociation : correspondance entre la courbe calculée et les points expérimentaux.
- II.3. On distingue à peu près une montée « en escalier » pour $k(E)$, avec des paliers dont la largeur est du même ordre de grandeur que les modes de vibration indiqués : environ 100 cm^{-1} .
- II.4. Pour le cétène H_2CCO , le nombre de modes normaux de vibration est $3n - 6 = 9$ pour cinq atomes.

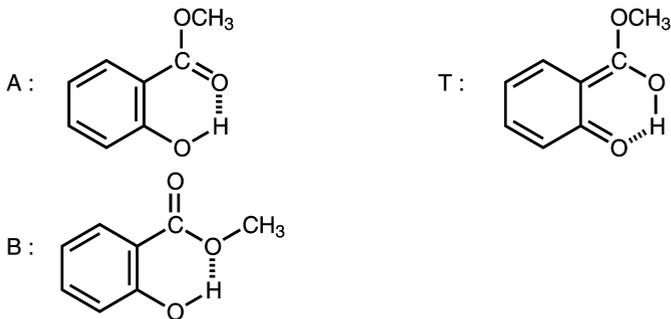
$$\rho(E) = \frac{(28250 + 6712,5)}{8! \cdot 4,31 \cdot 10^{27}} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ cm} \\ = 6,5 \cdot 10^{26} \text{ J}^{-1}$$

- II.5. $k(E) \simeq \frac{1}{h \rho(E)} = 2,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ce qui est l'ordre de grandeur de $k(E)$ sur la figure 5.

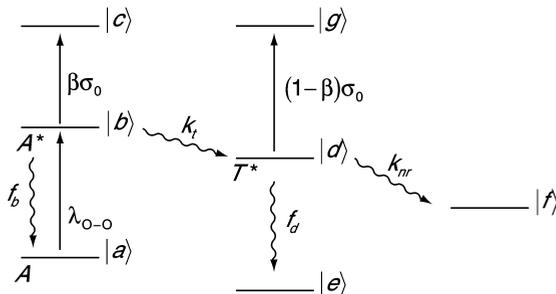
C. TRANSFERT INTRAMOLÉCULAIRE D'ATOME D'HYDROGÈNE

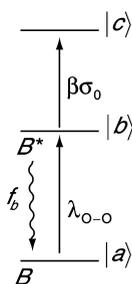
I. Modèle cinétique

I.1.



I.2.





I.3. Rotamère A :

$$\frac{dn_a}{dt} = f_b n_b$$

$$\frac{dn_b}{dt} = -f_b n_b - k_i n_b$$

$$\frac{dn_d}{dt} = k_i n_b - (f_d - k_{nr})n_d$$

$$\frac{dn_e}{dt} = f_d n_d$$

I.4. Rotamère B :

$$\frac{dn_a}{dt} = f_b n_b \quad ; \quad \frac{dn_b}{dt} = -f_b n_b$$

I.5.

$$\frac{dn_b}{dt} \simeq -k_i n_b \quad ; \quad \frac{dn_d}{dt} \simeq k_i n_b - k_{nr} n_d$$

$$\frac{dn_e}{dt} = f_d n_d$$

I.6. On intègre les équations :

$$n_b(t) = n_0 \exp(-k_i t) \quad ; \quad n_a(t) = N - n_0 + \frac{f_b n_0}{k_i} (1 - \exp(-k_i t)).$$

$$n_d(t) = \frac{k_i n_0}{k_{nr} - k_i} \left[\exp(-k_i t) - \exp(-k_{nr} t) \right]$$

$$n_e(t) = \frac{k_i n_0 f_d}{k_i - k_{nr}} \left[\frac{1 - \exp(-k_{nr} t)}{k_{nr}} + \frac{\exp(-k_i t) - 1}{k_i} \right]$$

I.7.

$$n_a(t) = N - n_0 \exp(-f_b t)$$

$$n_b(t) = n_0 \exp(-f_b t)$$

I.8. Rotamère A : $n_b(t) = n_0(1 - \alpha\beta\sigma_0)\exp(-k_t t)$

Rotamère B : $n_b(t) = n_0(1 - \alpha\beta\sigma_0)\exp(-f_b t)$

I.9. $M_a(t_d) = \int_0^{t_d} f_b n_0 \exp(-k_t t) dt + \int_{t_d}^{+\infty} f_b n_0 (1 - \alpha\beta\sigma_0)\exp(-k_t t) dt$

$$M_a(t_d) = f_b n_0 \left[\frac{\exp(-k_t t)}{-k_t} \right]_0^{t_d} + f_b n_0 \left[\frac{1 - \alpha\beta\sigma_0 \exp(-k_t t)}{-k_t} \right]_{t_d}^{+\infty}$$

$$M_a(t_d) = \frac{n_0 f_b}{k_t} [1 - \alpha\beta\sigma_0 \exp(-k_t t_d)]$$

Pour B : $M_a(t_d) = \int_0^{+\infty} \frac{dn_b}{dt} dt = \int_0^{+\infty} f_b n_b dt$

$$M_a(t_d) = \int_0^{t_d} f_b n_0 \exp(-f_b t) dt + \int_{t_d}^{+\infty} f_b n_0 (1 - \alpha\sigma_0)\exp(-f_b t) dt$$

$$M_a(t_d) = n_0 [1 - \alpha\sigma_0 \exp(-f_b t_d)]$$

B a une contribution plus grande dans l'UV car $f_b \ll k_t$.

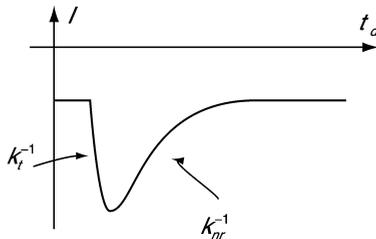
II. Résultats expérimentaux

II.1 II.1.a. Courbe (a) : rotamère A.

Courbe (b) : rotamère B avec une relaxation beaucoup plus lente car régie par la constante f_b avec $f_b \ll k_t$.

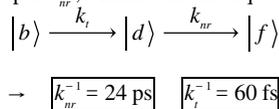
II.1.b. En traçant $\ln(I_{\max} - I(t))$ en fonction de t , on trouve une droite et $\tau_2 \simeq 25$ ps.

II.1.c. Courbe a :



La montée de I est gouvernée par k_{nr}^{-1} .

La descente est gouvernée par k_t^{-1} , comme en cinétique classique.



Remarque : On a une mauvaise précision sur k_t .

- II.1.d. On a $f_b^{-1} \simeq 1 \text{ ns} \rightarrow k_i \gg f_b$ et le signal UV ne peut être attribué à T*.
 et
 II.1.e. Pour A, il y a bien un transfert d'atome d'hydrogène très rapide avec une durée caractéristique $k_i^{-1} \simeq 60 \text{ fs}$. Pour la rotamère B, il n'y a pas ce transfert rapide.

II.2. II.2.a. $E_{ex} = E_{cinétique}$ seulement $\rightarrow E_{ex} = \frac{1}{2} m v^2$

avec : $v = \frac{d}{t} \rightarrow t = d \left(\frac{m}{2 E_{ex}} \right)^{1/2}$

Application Numérique : $t = 2,1 \text{ fs}$

II.2.b. E_{ex} passe de $7,8 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ à $7,8 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ et $t = 6,6 \text{ fs}$.

II.2.c. Conservation de l'énergie mécanique :

$$E_{ex} = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + V(x) \rightarrow \frac{dx}{dt} = \left(\frac{2(E_{ex} - V)}{m} \right)^{1/2}$$

$$\rightarrow t = \int_0^d \frac{dx}{\sqrt{\frac{2}{m} E_{ex} \left(1 - e^{-\frac{x}{L}} \right)}}$$

II.2.d. $t = 3,4 \text{ fs}$

II.2.e. On a vu que le mouvement se fait en 60 fs ce qui n'est pas compatible avec les valeurs des deux modèles.

II.2.f. On calcule la durée d'une demi-période de vibration :

$$\text{O-H à } 2582 \text{ cm}^{-1} \rightarrow T_{\frac{1}{2}} = 6,5 \text{ fs}$$

$$\text{mode à } 176 \text{ cm}^{-1} \rightarrow T_{\frac{1}{2}} = 95 \text{ fs}$$

II.2.g. Le transfert d'atome d'hydrogène ne correspond pas à un mouvement localisé, « direct », mais il est couplé aux modes de vibration les plus lents de la molécule.

Deuxième partie

Utilisation de méthodes électrochimiques à la détermination de mécanismes réactionnels en phase homogène

I. Chronoampérométrie à une électrode plane

I.1. Vérifier que $i(t)$ varie comme $t^{-1/2} \rightarrow \text{tracer } i^2 = f\left(\frac{1}{t}\right)$.

I.2. On doit notamment connaître n .

I.3. À 0,5 V/ECS, l'espèce électroactive est l'hexacyanoferrate(II). On est en oxydation.

Donc :
$$c_0 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{ou} \quad \boxed{c_0 = 1,3 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}}$$

I.3.a. On fait le produit $j^2 \times t$. On constate qu'il est constant \rightarrow la loi de Cottrell est suivie.

I.3.b.
$$D = \frac{j^2 \pi t}{(n \mathcal{F} c_0)^2} \rightarrow \boxed{D \simeq 6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}}$$

I.4. I.4.a. C'est une longueur correspondant à l'épaisseur de la couche de diffusion.

I.4.b. $L \simeq 0,4 \text{ mm}$.

I.4.c. La convection.

II. Courant stationnaire à une électrode de géométrie sphérique

II.1.
$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial C}{\partial R}$$

II.2.
$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = (1-y)^4 \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad . \quad C \in [0, 1], \quad y \in [0, 1], \quad \tau \in [0, +\infty[$$

II.3. $C(y)$ de la forme $Ay + B$, avec $C(1) = 1$ et $C(0) = \frac{C_{el}}{C_0} \rightarrow C(y) = Ay + 1 - A$ avec $A = 1 - \frac{C_{el}}{C_0}$.

On remonte à $c(r) = C_0 + (C_{el} - C_0) \frac{r_0}{r}$:

$$\left(\frac{dC}{dy} \right)_{y=0} = A = 1 - \frac{C_{el}}{C_0} \rightarrow \left(\frac{dC}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{C_0 - C_{el}}{r_0}$$

II.4.
$$i = j_{el} A = n \mathcal{F} j_c \quad \text{avec} \quad j_c = -D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_0} \quad (\text{loi de Fick})$$

$$\rightarrow i = n \mathcal{F} A D \frac{C_0 - C_{el}}{r_0} = 2\pi n \mathcal{F} D (C_0 - C_{el}) r_0$$

II.5. Éviter la convection.

II.6. II.6.a. Loi de Nernst à l'électrode + conservation de la matière →

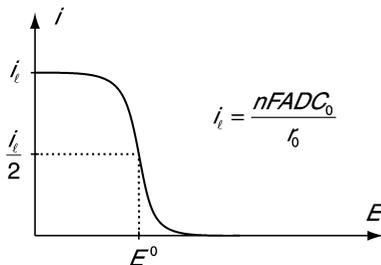
$$[Ox] = \frac{C_0 \exp\left(\frac{E - E^0}{R_T} nF\right)}{1 + \exp\left(\frac{E - E^0}{R_T} nF\right)} \quad \text{et} \quad [Red] = \frac{C_0}{1 + \exp\left(\frac{E - E^0}{R_T} nF\right)}$$

II.6.b. On a introduit l'oxydant. Par conséquent, on observe une vague de réduction. Le courant de réduction observé est donc, d'après II.4 :

$$i = n \bar{A} D \frac{C_0 - [Ox]_{el}}{r_0}$$

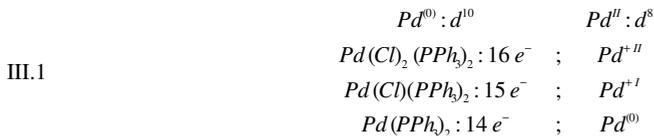
$$i = \frac{n \bar{A} D C_0}{r_0} \left(1 + \exp\left\{ \left(E - E^0 \right) \frac{nF}{RT} \right\} \right)$$

II.6.c.



II.7. Méthode avec électrode tournante.

III. Exemple de la réduction de $Pd(Cl)_2 (PPh_3)_2$



Non, la règle des dix-huit électrons n'est pas vérifiée. Les complexes plan-carrés de Pd sont plus stables avec seize électrons : quatre orbitales des ligands et quatre orbitales des métalliques pleines (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} et d_z^2).

III.2. Il faut A , r_0 et évidemment C_0 .

III.3. r_0 (ou A).

III.4. $r_0 = \frac{i_{lim}^0}{4nFDC_0} = \frac{i_{lim}^0}{4n^0FD^0C_0^0}$: l'étalon interne permet de s'affranchir de r_0 .

III.5. On a :

$$\left(\frac{i_{\text{lim}}}{i_{\text{lim}}^0} \right) \left(\frac{C_0^0}{C_0} \right) = \frac{nD}{n^0 D^0}$$

et :

$$\left(\frac{p}{p^0} \right) \left(\frac{C_0^0}{C_0} \right) = \frac{n}{n^0} \left(\frac{D}{D^0} \right)^{1/2}$$

$$\rightarrow \frac{n}{n^0} = \frac{(1,16)^2}{0,66} = 2,04 \rightarrow \boxed{n = 2}$$

$D = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$: onde de grandeur acceptable.

III.6. La réaction qui a lieu à l'électrode est la réduction à deux électrons.

Agrégation de sciences physiques

Concours externe

OPTION PHYSIQUE ET ÉLECTRICITÉ APPLIQUÉES

Composition de physique ♦ Session : 2001

Note de la rédaction : Un article intitulé « Modulateur d'intensité lumineuse, du problème d'agrégation à la réalisation concrète » complète la première partie de ce problème en situant son contexte scientifique et industriel.

Cet article est publié dans le premier fascicule de ce même numéro.

A) Modulateurs optiques

Les télécommunications utilisent de la lumière, visible ou infra-rouge, pour transporter de l'information à distance. Les faisceaux lumineux se propagent à l'air libre ou dans des fibres optiques. Pour augmenter la quantité d'information transportée, il est nécessaire de moduler ces faisceaux. Cette partie décrit le principe de deux modulateurs de lumière.

1- Interféromètre de Mach-Zehnder

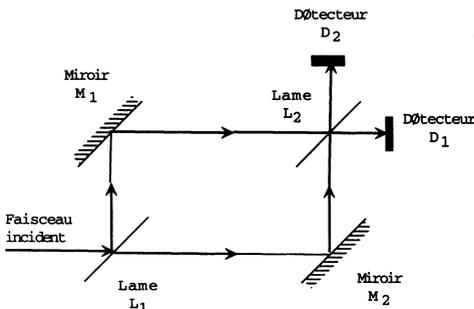
1.1 Interférence à deux ondes

Les amplitudes des ondes s'écrivent :

$\underline{a}_1 = a_0 e^{i\omega t}$ et $\underline{a}_2 = a_0 e^{i\omega t + i\Psi}$. On peut supposer a_0 réel. L'amplitude totale est la somme des deux amplitudes car les ondes sont cohérentes : $\underline{a} = \underline{a}_1 + \underline{a}_2$. L'intensité d'une onde est proportionnelle au module carré de l'amplitude.

$$I \propto |\underline{a}_1 + \underline{a}_2|^2 = (a_0)^2 + (a_0)^2 + (a_0)^2 (e^{i\Psi} + e^{-i\Psi}) \Rightarrow \boxed{I = 2I_0 [1 + \cos(\Psi)]}$$

1.2 Interféromètre de Mach-Zehnder



Le principe de l'interféromètre est représenté sur le schéma ci contre. Pour chaque sortie (D_1 ou D_2) il y a 2 chemins possibles. Le chemin $a = (L_1 M_2 L_2)$ et le chemin $b = (L_1 M_1 L_2)$. Pour chaque sortie l'amplitude est la somme des deux amplitudes sur les deux chemins. On notera $\varphi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} L_0$ la phase introduite par le chemin $(L_1 M_2 L_2)$ ou $(L_1 M_1 L_2)$.

1.2.1 L'amplitude complexe de l'onde arrivant sur le détecteur D_1 est la somme de deux amplitudes :

$$\underline{a}_{1a} = -a_0 \underline{\tau} \underline{\rho} e^{i\varphi_0} \quad \text{et} \quad \underline{a}_{1b} = -a_0 \underline{\tau} \underline{\rho} e^{i\varphi_0}. \quad \text{On a dans ce cas } \underline{a}_{1a} = \underline{a}_{1b}.$$

$$\text{Comme } \underline{\rho} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\frac{\pi}{2}} \quad \text{et} \quad \underline{\tau} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad \text{On obtient : } \underline{a}_1 = \underline{a}_{1a} + \underline{a}_{1b} = 2\underline{a}_{1a} = -2 \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{i}{\sqrt{2}} e^{i\varphi_0} a_0$$

$$\text{Soit : } \underline{a}_1 = -ie^{i\varphi_0} a_0.$$

1.2.2 L'amplitude complexe de l'onde arrivant sur le détecteur D_2 se détermine de la même façon :

$$\underline{a}_{2a} = -a_0 \underline{\tau}^2 e^{i\varphi_0} \quad \underline{a}_{2b} = -a_0 \underline{\rho}^2 e^{i\varphi_0}. \quad \text{Donc } \underline{a}_2 = \underline{a}_{2a} + \underline{a}_{2b} = \frac{-a_0 e^{i\varphi_0}}{2} (1 + e^{i\pi}) = 0.$$

1.2.3 Les intensités détectées I_1 et I_2 sur les détecteurs D_1 et D_2 sont proportionnelles aux modules carrés des amplitudes respectives. On obtient donc :

$$I_1 = |a_1|^2 = I_0 \quad \text{et} \quad I_2 = 0$$

1.2.4 L'intensité détectée sur D_1 est l'intensité I_0 de l'onde initiale, comme si l'interféromètre n'existait pas. Sur D_2 il y a interférence destructive, les amplitudes arrivant par les deux chemins sont en opposition de phase. Remarquons la conservation de "l'énergie"

$$I = I_1 + I_2 = I_0$$

1.3 Mesure d'un indice de réfraction à l'aide de l'interféromètre de Mach-Zender

On introduit, entre L_1 et M_2 , une lame à faces parallèles, perpendiculairement à la direction des rayons lumineux. La lame L a un indice de réfraction n et une longueur e dans la direction de propagation de la lumière (Figure 2 de l'énoncé).

1.3.1 Le calcul de différence de phase Φ entre l'onde passant par le chemin $L_1 M_2 L_2$ et celle passant par $L_1 M_1 L_2$ est classique. Sur l'épaisseur de la lame une des ondes est dans

$$\text{l'air, l'autre est dans le verre. D'où la relation : } \Phi = \frac{2\pi}{\lambda} (n-1)e$$

1.3.2 En présence de la lame L , le calcul des amplitudes se fait de proche en proche :

$$\underline{a}_{1a} = -a_0 \underline{\tau} \underline{\rho} e^{i\varphi_0 + i\Phi} \quad \text{et} \quad \underline{a}_{1b} = -a_0 \underline{\tau} \underline{\rho} e^{i\varphi_0}. \quad \text{Donc } \underline{a}_1 = \frac{-a_0 i}{2} e^{i\varphi_0} (1 + e^{+i\Phi}) \quad \text{et} \quad I_1 = \frac{I_0}{2} (1 + \cos \Phi).$$

1.3.3 De façon analogue : $\underline{a}_{2a} = -\underline{a}_0 \underline{r}^2 e^{i\Phi_0} e^{i\Phi}$ $\underline{a}_{2b} = -\underline{a}_0 \underline{r}^2 e^{i\Phi_0}$. On obtient pour l'amplitude sur le deuxième détecteur : $\underline{a}_2 = \frac{-\underline{a}_0 e^{i\Phi_0}}{2} (e^{i\Phi} - 1)$. L'intensité, I_2 , en présence de la lame L, a pour expression : $I_2 = \frac{I_0}{2} (1 - \cos \Phi)$.

1.3.4 Les deux intensités sont complémentaires. Elles ont un contraste inversé, quand Φ varie. I_1 est maximum pour $\Phi=0$, I_1 est nul pour $\Phi=\pi$. Alors que $I_2 = 0$ pour $\Phi=0$, $I_2 = I_0$ pour $\Phi=\pi$. De plus on a toujours la conservation de l'énergie : $I = I_1 + I_2 = I_0$.

1.3.5 Un dispositif électronique permet de mesurer le rapport $C = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$.

On trouve facilement $C = \frac{1 + \cos \Phi - (1 - \cos \Phi)}{1 + \cos \Phi + (1 - \cos \Phi)} = \cos \Phi$

1.3.6 Application numérique :

$I_2 = 0$, donc $C=1$ et $\cos \Phi = 1$. Donc $\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} (n - 1)e = 2p\pi$ avec p entier. $\lambda=633$ nm, $e=1,46$ μm ,

donc $n - 1 = p \frac{\lambda}{e} = p0,433$. Comme $2 < n < 2,5$ on obtient finalement, avec $p=3$, $n=2,30$

1.4 Modulateur électro-optique par interférences

Le cristal de niobate de lithium présente un effet électro-optique linéaire (effet Pockels), c'est à dire que son indice de réfraction est une fonction affine de la tension appliquée :

$$n = n_0 - \frac{1}{2} r (n_0)^3 \frac{V}{e}$$

Dans cette formule n_0 est l'indice de réfraction du cristal pour $V=0$ et « r » est un coefficient électro-optique.

1.4.1 Avec la valeur de l'indice, le déphasage devient :

$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} (n - 1)e = \frac{2\pi}{\lambda} (n_0 - 1)e - \frac{\pi}{\lambda} r n_0^3 \frac{V}{e} e$. L'intensité I_1 du faisceau sortant par la sortie « 1 » de l'interféromètre peut donc se mettre sous la forme :

$$I_1 = \frac{I_0}{2} \left\{ 1 + \cos \left(\Phi_0 - \pi \frac{V}{V_0} \right) \right\}$$

avec $V_0 = \frac{\lambda}{r n_0^3}$ et $\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} (n_0 - 1)e$.

1.4.2 Si la longueur de la lame est choisie de façon à avoir la relation $\frac{2\pi}{\lambda} (n_0 - 1)e = \frac{\pi}{2}$.

On a $\Phi_0 = \pi/2$ et l'intensité I_1 s'écrit : $I_1 = \frac{I_0}{2} \left[1 + \sin\left(\pi \frac{V}{V_0}\right) \right]$. Cette longueur est choisie de façon à obtenir un "sinus" à la place d'un "cosinus" dans l'expression de l'intensité, ce qui permettra de linéariser I_1 en fonction de V pour V petit.

1.4.3 La tension appliquée dépend du temps de façon sinusoïdale, $V = V_m \cos(\omega_m t)$.

De plus, l'effet électro-optique est un effet très faible, la tension appliquée est telle que $V_m \ll V_0$. Dans ces conditions, on a la relation $\sin\left(\pi \frac{V}{V_0}\right) \simeq \pi \frac{V}{V_0} = \pi \frac{V_m}{V_0} \cos(\omega_m t)$

On obtient une intensité modulée : $\sin\left(\pi \frac{V}{V_0}\right) \simeq \pi \frac{V}{V_0} \Rightarrow I_1 = \frac{I_0}{2} [1 + \mu \cos(\omega_m t)]$ obtient un

faisceau dont l'intensité est modulée : $I_1(t) = \frac{I_0}{2} \{1 + \mu \cos(\omega_m t)\}$. Avec $\mu = \pi \frac{V_m}{V_0} = \frac{\pi r n_0^3}{\lambda} V_m$

1.4.4 Pour $\lambda = 633 \text{ nm}$ on a $n_0 = 2,286$ et $r = 9,610 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$. $V_0 = 5519 \text{ V}$.

1.4.5 La tension V_0 est une tension élevée qui est en dehors du domaine des tensions usuelles en électronique. Même en se limitant à un taux de modulation faible (par exemple $\mu < \pi 10^{-2}$) on a la tension V_m qui demeure élevée ($V_m < 55 \text{ volt}$). Ce qui nécessite des amplificateurs pour les tensions usuelles de l'électronique analogique ou numérique.

En fait, les cristaux présentant un effet Pockels sont anisotropes et nécessitent la prise en compte des propriétés de polarisation des ondes lumineuses. Les parties suivantes étudient quelques propriétés optiques de ces cristaux.

2 Propagation dans un milieu anisotrope

2.1 Champ polarisé selon x

2.1.1 Calcul du champ magnétique de cette onde.

Pour une onde plane monochromatique en notation complexe,

$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})]$, $\vec{B} = \vec{B}_0 \exp[i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})]$, ..., l'équation de Maxwell-Faraday

$r \vec{\nabla} \times (\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ implique la relation : $\vec{B} = \frac{\vec{k} \wedge \vec{E}}{\omega}$. Ce qui donne:

$$\vec{B}_1 = \frac{k_x E_{01}}{\omega} \vec{u}_y \exp[i(\omega t - k_1 z)]$$

2.1.2 L'équation de Maxwell $r \vec{\nabla} \times (\vec{B}) = +\mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ permet d'obtenir une autre relation entre le

champ magnétique et le champ électrique : $\vec{D} = -\vec{k} \wedge \vec{B} / (\mu_0 \omega)$. La projection sur l'axe des "x" de cette équation permet d'écrire:

$$D_{1x} = \epsilon_0 \epsilon_x E_{1x} = -\frac{1}{\mu_0 \omega} [k_{1y} B_{1z} - k_{1z} B_{1y}] = \frac{k_{1z} B_{1y}}{\mu_0 \omega}$$

En injectant la valeur de B_{1y} , déterminée à la question précédente on obtient la relation :

$$\epsilon_0 \epsilon_x E_{1x} = \frac{k_1^2 E_{1x}}{\mu_0 \omega^2}. \text{ Ce qui fournit l'équation de dispersion pour } k_1: \boxed{k_1^2 = \epsilon_x \epsilon_0 \mu_0 \omega^2 = \epsilon_x \frac{\omega^2}{c^2}}.$$

L'indice est défini par la relation : $k_1 = n_1 \frac{\omega}{c}$, donc nous avons $\boxed{n_1 = \sqrt{\epsilon_x}}$. La définition de la

vitesse de phase v_1 est $k_1 = \frac{\omega}{v_1}$, donc dans notre cas : $\boxed{v_1 = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_x}}}$

2.2 Champ polarisé selon y

2.2.1 Pour une onde polarisée selon "y", $\vec{E}_2 = E_{20} \vec{u}_y, \exp[i(\omega t - k_2 z)]$, avec E_{20} réel, le

champ magnétique a pour expression : $\boxed{\vec{B}_2 = -\frac{k_2 E_{20}}{\omega} \vec{u}_x \exp[i(\omega t - k_2 z)]}$.

2.2.2 L'équation de dispersion est dans ce cas : $k_2^2 = \epsilon_y \epsilon_0 \mu_0 \omega^2 = \epsilon_y \frac{\omega^2}{c^2}$

$$\boxed{n_2 = \sqrt{\epsilon_y}} \quad \boxed{v_2 = \frac{\omega}{k_2} = \frac{c}{n_2} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_y}}}$$

2.3 Onde polarisée en x et en y.

2.3.1 polarisation de l'onde $\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$.

E_{10} et E_{20} étant réels, les deux ondes sont en phase. Le rapport E_y / E_x est constant au cours du temps. L'onde est donc **polarisée rectilignement**. Sa direction de polarisation fait un angle θ avec l'axe des "x", avec $\text{tg}(\theta) = \frac{E_{20}}{E_{10}}$.

2.3.2 Dans un milieu isotrope, comment est polarisée l'onde en un point $z > 0$ (z fixé) ?

Dans un milieu isotrope, $\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z = \epsilon_r$, donc $k_1 = k_2 = \sqrt{\epsilon_r} \frac{\omega}{c}$. Les deux ondes demeurent en phase. **La polarisation reste rectiligne et l'angle θ reste le même.**

2.3.3 Dans le milieu anisotrope, $\epsilon_x \neq \epsilon_y \neq \epsilon_z$, $k_1 \neq k_2$.

z étant fixé, les deux composantes ont des amplitudes différentes (en général) et sont déphasées. Dans le cas général, l'onde sera **polarisée elliptiquement**. La détermination de la direction des axes et de l'excentricité nécessite un calcul détaillé.

2.3.4 On fabrique une lame à faces parallèles d'épaisseur e dans un matériau anisotrope.

Pour une épaisseur quelconque on obtient une lame compensatrice (à ne pas confondre avec la lame compensatrice qui existe dans un interféromètre de Michelson et qui est une lame de verre isotrope). Si e est réglable l'appareil est appelé compensateur (compensateur de Babinet ou de Bravais). Un compensateur, associé avec un polariseur, sert à analyser la polarisation d'une onde lumineuse. Si le déphasage obtenu est égal à π , $(k_1 - k_2)e = \pi$, il s'agit d'une lame demi-onde qui sert à faire tourner la direction de polarisation d'une onde. Si le déphasage est de $\pi/2$, $(k_1 - k_2)e = \pi/2$, il s'agit d'une lame quart-d'onde, qui sert à fabriquer ou à analyser une lumière de polarisation circulaire, associé avec un polariseur.

Interféromètre de polarisation

3 Champ après la traversée de la lame

3.1.1 Le vecteur champ électrique \vec{E}' de l'onde après la lame d'épaisseur « e » quelconque :

$$\vec{E}' = \left\{ \frac{a_0}{\sqrt{2}} \exp \left[i \left(\omega t - n_x \frac{\omega}{c} e \right) \right], \frac{a_0}{\sqrt{2}} \exp \left[i \left(\omega t - n_x \frac{\omega}{c} e \right) \right], 0 \right\}$$

3.1.2 La différence de phase Φ entre la composante E'_y et la composante E'_x du champ après traversée de la lame est :

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} (n_y - n_x) e$$

l'axe lent correspond à la plus petite vitesse, donc au plus grand indice. Si O_y est l'axe lent, $n_y < n_x$ et on a $\Phi > 0$.

3.1.3 Si $\Phi = +\pi$ recherche de la polarisation de l'onde juste après la lame.

$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} (n_y - n_x) e = \pi$ Donc $-\frac{2\pi}{\lambda} n_y = -\frac{2\pi}{\lambda} n_x - \Phi = -\frac{2\pi}{\lambda} n_x - \pi$. Ce qui permet d'écrire :

$$E'_x = \frac{a_0}{\sqrt{2}} \exp \left[i \left(\omega t - n_x \frac{\omega}{c} e \right) \right], \quad E'_y = E'_x e^{-i\pi} = -E'_x \quad \text{A la sortie de la lame l'onde est}$$

polarisée rectilignement, mais son axe est inclinée de 135° (-45°) par rapport à l'axe des "x".

3.1.4 Si $\Phi = -\pi/2$ recherche de la polarisation de l'onde juste après la lame.

Dans ce cas $-\frac{2\pi}{\lambda}n_y = -\frac{2\pi}{\lambda}n_x - \Phi = -\frac{2\pi}{\lambda}n_x - \pi/2$ et

$$E'_x = \frac{a_0}{\sqrt{2}} \exp\left[i\left(\omega t - n_x \frac{\omega}{c} e\right)\right], \quad E'_y = E'_x e^{-i\frac{\pi}{2}} = -iE'_x$$

L'onde est **polarisée circulairement**. On peut trouver le sens de rotation en passant en notations réelles :

$$E'_x = \frac{a_0}{\sqrt{2}} \cos\left[\omega t - n_x \frac{\omega}{c} e\right], \quad E'_y = \frac{a_0}{\sqrt{2}} \cos\left[\omega t - n_x \frac{\omega}{c} e - \frac{\pi}{2}\right] = \frac{a_0}{\sqrt{2}} \sin\left[\omega t - n_x \frac{\omega}{c} e\right]$$

Il s'agit d'une onde polarisée **circulaire gauche** (tournant dans le sens direct).

3.2 Intensité transmise

3.2.1 Intensité détectée $I(\Phi)$

En notant \vec{u}_A le vecteur unitaire dans la direction de l'axe de l'analyseur. Le champ électrique à la sortie de l'analyseur s'obtient en projetant \vec{E}' sur l'axe de l'analyseur :

$$\vec{E}'_A = (\vec{u}_A \cdot \vec{E}') \vec{u}_A = \vec{u}_A (\cos(\alpha)E'_x + \sin(\alpha)E'_y)$$

Cette amplitude est, à une phase près, l'amplitude détectée. L'intensité détectée s'écrit donc :

$$I(\Phi) = \frac{I_0}{2} \{ \cos^2(\alpha) + \sin^2(\alpha) + 2 \sin(\alpha) \cos(\alpha) \cos(\Phi) \}. \text{ Ce qui donne :}$$

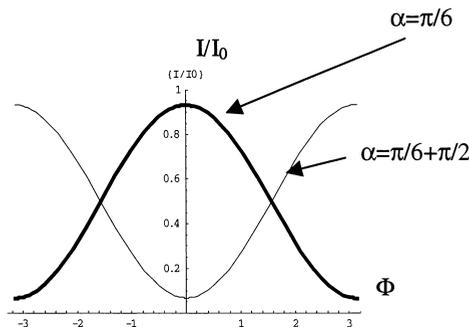
$$I(\Phi) = \frac{I_0}{2} \{ 1 + \sin(2\alpha) \cos(\Phi) \}$$

3.2.2 $I(\Phi)$ est également une fonction de « α » de période 2π . Si on change α en $\alpha + \pi$, $\sin(2\alpha) \rightarrow \sin(2\alpha + 2\pi) = \sin(2\alpha)$. Donc si $\alpha \rightarrow \alpha + \pi$, l'intensité $I(\Phi)$ n'est pas modifiée.

On peut donc limiter le domaine de variation de α à $0 \leq \alpha \leq \pi$.

Cette propriété correspond au fait que la direction de l'axe d'un polariseur est définie à π près.

3.2.3 Variations de $I(\Phi)$



3.2.4 En fonction de Φ , $I(\Phi)$ est une courbe d'interférence, dont le contraste dépend de α .

Le contraste est défini par la relation : $C = \frac{I_{Max} - I_{Min}}{I_{Max} + I_{Min}} = |\sin(2\alpha)|$. Pour $\alpha > 0$, on a un

maximum en $\Phi=0$ et un minimum en $\Phi=\pm\pi$. Pour $\alpha > \pi/2$, le contraste est inversé, $\sin(2\alpha) < 0$, on a un minimum pour $\Phi=0$ et un maximum pour $\Phi=\pm\pi$.

Le contraste est maximum pour $\sin(2\alpha) = \pm 1 \Rightarrow \alpha = \pi/4$ et $\alpha = 3\pi/4$.

3.2.5 Pour mettre en évidence une faible valeur de Φ , il faut se placer dans des conditions de contraste maximum: $\alpha = \pi/4$ et $\alpha = 3\pi/4$. Il faudra choisir $\alpha = 3\pi/4$, car dans ce cas $\Phi=0$ correspond à une intensité nulle et l'on pourra mesurer des faibles valeurs de Φ sans être gêné par une forte intensité : mesure de Φ en fond sombre.

3.3 Modulateur d'intensité

3.3.1 Intensité traversant le système :

On est dans le cas $\alpha = 3\pi/4$, l'intensité a pour expression $I(\Phi) = \frac{I_0}{2} \{1 - \cos(\Phi)\}$,

$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} (n_y - n_x) e = 2\pi \frac{n_0^3 r V}{\lambda}$. On a bien, $I = \frac{I_0}{2} \left\{ 1 - \cos \left(\pi \frac{V}{V_0} \right) \right\}$ avec $V_0 = \frac{\lambda}{2r n_0^3}$.

3.3.2 Pour $V = V_0$, $\Phi = 2\pi \frac{n_0^3 r V}{\lambda} = \pi \frac{V}{V_0} = \pi$. La lame est équivalent à une lame demi-onde.

3.3.3 Application numérique.

$\lambda = 633 \text{ nm}$, $n_0 = 1,5074$, $r = 10,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}$. **$V_0 = 8971 \text{ Volt}$.**

3.3.4 Modulation

La tension appliquée est $V(t) = \frac{V_0}{2} + s_m(t) = \frac{V_0}{2} + V_m \sin(\omega_m t)$. Dans ce cas

$$I = \frac{I_0}{2} \left\{ 1 - \cos \left(\frac{\pi}{2} + \pi \frac{V_m}{V_0} \sin(\omega_m t) \right) \right\} = \frac{I_0}{2} \left\{ 1 + \sin \left(\pi \frac{V_m}{V_0} \sin(\omega_m t) \right) \right\}$$

L'intérêt de la tension de décalage $V_0/2$ est de transformer le cosinus en sinus, de façon à

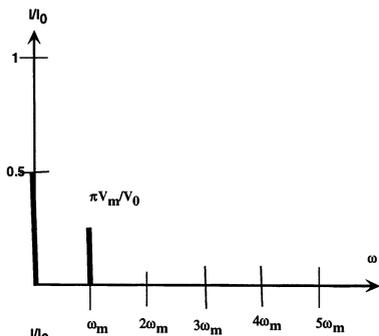
obtenir une courbe en $I = \frac{I_0}{2} \left[1 + \sin \left(\pi \frac{s_m}{V_0} \right) \right]$ qui est linéarisable facilement pour s_m petit.

3.3.5 Approximation linéaire

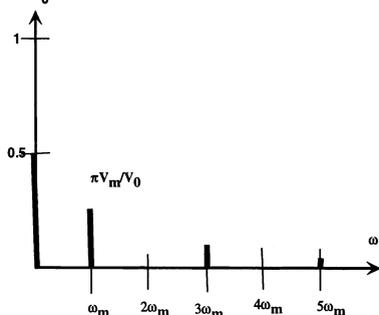
Pour $V_m \ll V_0$, $\sin(\pi \frac{S_m}{V_0}) \approx \pi \frac{S_m}{V_0} = \pi \frac{V_m}{V_0} \sin(\omega_m t)$. Dans ces conditions, on obtient à la sortie

du système une intensité modulée linéairement : $I(t) = \frac{I_0}{2} \{1 + \mu \sin(\omega_m t)\}$ avec $\mu = \pi \frac{V_m}{V_0}$.

3.3.6 Spectre de I(t)



Le spectre de I/I_0 comprend un fond continu de hauteur $\frac{1}{2}$ et seulement un fondamental en $\sin(\omega_m t)$ sans termes en cosinus. L'amplitude de ce fondamental est $\mu/2$.



Quand V_m/V_0 croît d'autres harmoniques apparaissent. $I(t)$ étant une fonction impaire de t seuls des termes en $\sin(n\omega_m t)$ vont apparaître. En fait seules les harmoniques impaires apparaissent.

B. Etude d'un oscillateur mécanique

1. Oscillateur mécanique non amorti

1.1 Moment d'inertie par rapport à l'axe de rotation

1.1.1. Soit J le moment d'inertie de S par rapport à Δ :

$J = \iiint_S HM^2 dm$ où H est la projection orthogonale de M sur Δ , M est le centre du volume élémentaire $d\tau$ et dm la masse de $d\tau$: $dm = \rho d\tau$ si ρ est la masse volumique de $d\tau$.

1.1.2. Le moment d'inertie par rapport à Δ du pendule chargé est $J = J_0 + J_1$ où J_1 est le moment d'inertie par rapport à Δ des deux masselottes de masse totale M_1 .

Soit Δ' un axe parallèle à Δ , passant par G_1 , centre d'inertie de M_1 .

D'après le théorème d'Huygens, $J_1 = M_1 a^2 + J'_1$ où J'_1 est le moment d'inertie de la masse M_1 par rapport à l'axe Δ' .

Pour calculer J'_1 on utilise les coordonnées cylindriques r, θ, z .

$$J'_1 = 2 \iiint_S \rho H M^2 d\tau \quad \text{avec} \quad \rho = \frac{M_1}{2\pi h(r_2^2 - r_1^2)}, \quad d\tau = r dr d\theta dz \quad \text{et} \quad r = HM.$$

$$J'_1 = 2 \int_0^{2\pi} \rho d\theta \int_0^h dz \int_{r_1}^{r_2} r^3 dr ;$$

$$J'_1 = 2\pi \frac{M_1}{\pi h(r_2^2 - r_1^2)} h \frac{r_2^4 - r_1^4}{4} = \frac{M_1(r_2^2 + r_1^2)}{2} ; \quad \text{donc} \quad J = J_0 + M_1 a^2 + \frac{M_1(r_1^2 + r_2^2)}{2} .$$

1.1.3. Pour r_1 et r_2 très inférieurs à a , $J \cong J_0 + M_1 a^2$.

1.2. Actions extérieures et énergie mécanique du pendule

1.2.1. Le pendule est soumis aux actions de liaison exercées par Δ ($M_{\text{liaison}/\Delta} = 0$ puisqu'on suppose la liaison parfaite). Il est soumis à son poids \vec{P}_0 hors surcharge et au poids de la masse M_1 .

$M_{\vec{P}_0/\Delta} = 0$ car on a réglé la position de la masse M_0 afin d'obtenir l'équilibre indifférent en l'absence de surcharge (le centre d'inertie du pendule non chargé est sur Δ).

1.2.2. L'énergie potentielle du système (pendule, Terre) est l'énergie potentielle de pesanteur. Avec un axe Oz orienté vers le haut, $E_p = M_1 g z + \text{constante}$, où z est la cote de G_1 , centre d'inertie de M_1 .

En prenant l'origine des coordonnées en O , $E_p = M_1 g z$ ou encore $E_p = -M_1 g a \cos \theta$, l'angle θ étant défini sur la figure 9 du texte. On remarque alors que $E_p = 0$ pour $\theta = \pi/2$.

Le pendule ayant un mouvement de rotation autour de l'axe Δ , son énergie cinétique est

$$E_c = \frac{1}{2} J \omega^2 = \frac{1}{2} J \dot{\theta}^2 .$$

L'énergie mécanique du système (Terre, pendule) est donc $E = -M_1 g a \cos \theta + \frac{1}{2} J \dot{\theta}^2$.

1.2.3. $\dot{\theta}^2 \geq 0$ or $\frac{1}{2} J \dot{\theta}^2 = E + M_1 g a \cos \theta$. Pour que le pendule puisse effectuer plusieurs tours autour de Δ , il faut que cette expression soit toujours positive, en particulier lorsque $\theta = \pi$, c'est à dire lorsque $M_1 g a \cos \theta = -M_1 g a$. On doit donc avoir $E - M_1 g a > 0$ soit $E > M_1 g a$.

1.3. Mouvements de faible amplitude.

1.3.1. Cherchons l'expression de σ_Δ .

$$\vec{\sigma}/o = \iiint_S dm \vec{OM} \wedge \vec{v} ; \sigma_\Delta = \vec{\sigma}/O \cdot \vec{u} = J_\Delta \omega = J \omega.$$

Dans sa généralité, le théorème du moment cinétique s'écrit : $\frac{d\vec{\sigma}}{dt} = \vec{M}_{\text{ext}/O}$. En projection

sur l'axe Δ , il devient : $\frac{d\sigma_\Delta}{dt} = M_{\text{ext}/\Delta}$.

1.3.2. $\frac{d\sigma_\Delta}{dt} = J \ddot{\theta}$; $M_{\text{ext}/\Delta} = M_{\vec{P}_1/\Delta} = -M_1 g a \sin \theta$: le théorème du moment cinétique en projection sur Δ s'écrit donc : $J \ddot{\theta} = -M_1 g a \sin \theta$. Pour les mouvements de faible amplitude, cette équation devient : $\ddot{\theta} = -\frac{M_1 g a}{J} \theta$.

1.3.3. La solution générale de cette équation différentielle est :

$$\theta(t) = A \cos(\Omega t + \varphi) \text{ avec } \Omega = \sqrt{\frac{M_1 g a}{J}}.$$

Nous devons choisir A et φ pour avoir $\theta(0) = \theta_0$ et $\dot{\theta}(0) = 0$ d'où $A = \theta_0$ et $\varphi = 0$.

$$\text{Donc } \theta = \theta_0 \cos \Omega t.$$

1.3.4. La période des petites oscillations est $T = \frac{2\pi}{\Omega} = 2\pi \sqrt{\frac{J}{M_1 g a}} = 2\pi \sqrt{\frac{J_0 + M_1 a^2}{M_1 g a}}$ donc :

$$J_0 = \frac{T^2 M_1 g a}{4\pi^2} - M_1 a^2 ;$$

$$J_0 = \frac{(1,55)^2 \times 1 \times 9,81 \times 0,22}{4\pi^2} - (1 \times 0,22)^2 = 0,083 \text{ kg.m}^2.$$

2. Oscillateur mécanique amorti.

2.1. L'aimant est source d'un champ magnétique \vec{B}_1 . Il est en mouvement par rapport à la plaque métallique (2). Celle-ci est donc le siège d'une f.e.m induite ; elle est donc parcourue par des courants induits (courants de Foucault). Le champ \vec{B}_1 agit sur ces courants et des forces \vec{f}_{12} de Laplace sont donc appliquées par l'aimant à la plaque d'aluminium, qui, si elle était libre de se déplacer, se mettrait en mouvement dans le sens de déplacement de l'aimant (loi de Lenz). En réaction, la plaque d'aluminium, fixe, exerce sur l'aimant des forces \vec{f}_{21} , "opposées" à \vec{f}_{12} , qui tendent à le freiner. La nature des forces \vec{f}_{21} est généralement différente de celle des forces \vec{f}_{12} , car le matériau constituant l'aimant peut être en ferrite non conductrice. Les courants de Foucault de la plaque d'aluminium créent à leur tour un champ magnétique \vec{B}_2 qui agit sur la matière aimantée de l'aimant (globalement, il y a interaction entre \vec{B}_1 et \vec{B}_2).

L'aimant, de vitesse \vec{v} , crée dans la plaque d'aluminium un champ électromoteur $\vec{E}_m = \vec{v} \wedge \vec{B}$ proportionnel à la vitesse angulaire du pendule $\frac{d\theta}{dt}$. Les diverses f.é.m induites, la densité de courant induit dans cette plaque d'aluminium et les forces de Laplace \vec{f}_{12} seront donc aussi proportionnelles à v . Les éléments de réduction du torseur \vec{f}_{21} , opposés à ceux de \vec{f}_{12} (en particulier le moment des forces de freinage), sont donc également proportionnels à $\frac{d\theta}{dt}$.

Remarque : En tout point extérieur à la plaque, le champ \vec{B}_2 est lui aussi proportionnel à $\frac{d\theta}{dt}$.

2.2.1. Dans le bilan des actions mécaniques, on ajoute le couple de frottement fluide dû à la présence de l'aimant.

L'équation différentielle du mouvement devient donc : $J_2 \ddot{\theta} = -M_2 g a \sin \theta - f \dot{\theta}$.

2.2.2. Dans le cas de petites oscillations, $\ddot{\theta} + \frac{f}{J_2} \dot{\theta} + \frac{M_2 g a}{J_2} \theta = 0$.

Le discriminant de l'équation caractéristique est $\frac{f^2}{J_2^2} - 4 \frac{M_2 g a}{J_2}$. Il est négatif, car, d'après

l'énoncé, on observe des oscillations amorties. On a donc :

$$\theta = A e^{-\frac{f t}{2J_2}} \cos \left\{ \sqrt{\frac{M_2 g a}{J_2} - \frac{f^2}{4J_2^2}} t + \varphi \right\}, \text{ A et } \varphi \text{ dépendant des conditions initiales.}$$

2.2.3. On pose $\Omega' = \sqrt{\frac{M_2 g a}{J_2} - \frac{f^2}{4J_2^2}}$; $T = \frac{2\pi}{\Omega'}$ est la pseudo-période.

$$\theta = A e^{-\alpha \Omega_0 t} \cos(\Omega' t + \varphi) ; \quad \frac{d\theta}{dt} = -A e^{-\alpha \Omega_0 t} [\alpha \Omega_0 \cos(\Omega' t + \varphi) + \Omega' \sin(\Omega' t + \varphi)] ;$$

$$\frac{d\theta}{dt} = 0 \text{ lorsque } \tan(\Omega' t + \varphi) = -\frac{\alpha \Omega_0}{\Omega'}$$

Les maximums qui correspondent à la fois à $\frac{d\theta}{dt} = 0$ et à $\cos(\Omega' t + \varphi) > 0$ ont lieu lorsque

$$(\Omega' t + \varphi) = \text{Arc tan} \left(-\frac{\alpha \Omega_0}{\Omega'} \right) + 2k\pi ; \text{ ils sont bien espacés de } T.$$

2.2.4. $\cos(\Omega' t + \varphi) = \cos(\Omega'(t+T) + \varphi)$ donc :

$$\ln \left[\frac{\theta(t)}{\theta(t+T)} \right] = \ln \left[\frac{e^{-\frac{f t}{2J_2}}}{e^{-\frac{f(t+T)}{2J_2}}} \right] = \frac{f T}{2J_2}. \text{ Cette quantité est le décrétement logarithmique.}$$

2.2.5. Sur l'enregistrement, on mesure 10 pseudo-périodes : $10 T = 20,0$ s, donc $T = 2,00$ s.

Sur le graphique, on mesure les ordonnées des maximums :

n° du maximum	1	2	3	4	5	6	7	8	9
y_{\max} en cm	8,4	5,8	4,2	2,9	2,1	1,45	1,0	0,7	0,55
$\ln(y_{\max})$	2,128	1,758	1,435	1,065	0,742	0,372	0	-0,357	-0,598

A la calculette, on effectue une régression linéaire sur $\ln(y_{\max})$ en fonction du numéro du maximum : y est proportionnel à la tension u aux bornes du capteur donc à l'angle θ ; on peut donc écrire : $\ln(y_{\max}) = \ln(\theta_{\max}) + \text{cste}$.

On obtient un coefficient de corrélation de $-0,9995$ donc $\ln(y_{\max})$ est fonction affine du temps, ce qui est caractéristique d'un amortissement fluide.

La pente de la droite $\ln(y_{\max})$ en fonction de n° est $-0,347$. D'après la question 2.2.3, elle est

$$\text{égale à } -\frac{f T}{2J_2} \text{ donc } f = 2 J_2 \frac{|\text{pente}|}{T} = 2 \times 0,20 \times \frac{0,347}{2,00} = 0,0694 \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-1}.$$

On peut aussi raisonner plus simplement : en notant que $\ln \left[\frac{\theta(t)}{\theta(t+n T)} \right] = n \frac{f T}{2 J_2}$, on relève

les valeurs de deux maximums assez éloignés mais tels que l'amplitude du deuxième soit encore grande devant l'incertitude de mesure : exemple le premier et le cinquième : $\frac{\theta_1}{\theta_5} = 4,0$.

On en déduit l'égalité :

$$\ln 4 = 1,386 = 4 \times \frac{f T}{2 J_2} = \frac{2 f T}{J_2} \rightarrow f = 0,643 \times \frac{J_2}{T} \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-1} = 0,0693 \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-1}.$$

2.3. Dans le cas où l'on peut négliger le couple de frottements fluides devant le couple de frottements solides, l'équation différentielle du mouvement est :

$$\begin{cases} J_2 \ddot{\theta} = -M_2 g a \sin \theta + C_s \text{ pour } \dot{\theta} < 0 \\ J_2 \ddot{\theta} = -M_2 g a \sin \theta - C_s \text{ pour } \dot{\theta} > 0 \end{cases}$$

On peut montrer qu'à chaque oscillation θ_{\max} diminue de $4C_s / M_2 g a$. L'enveloppe des oscillations est alors un couple de droites symétriques par rapport à l'axe des temps.

C. TRANSFERTS THERMIQUES

1) Transfert thermique par conduction dans un barreau

1.1. Loi de Fourier $\vec{J}_q = -\lambda \overline{\text{grad } T}$

\vec{J}_q : vecteur densité de flux thermique (puissance surfacique en W/m^2)

$\Phi = \iint \vec{J}_q \cdot d\vec{S}$: flux thermique (puissance en W)

T : température en Kelvin K

λ : conductivité thermique (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

La loi de Fourier traduit le fait qu'il existe un flux de chaleur des régions où les températures sont les plus élevées vers celles où les températures sont les plus basses. \vec{J}_q est dirigé orthogonalement aux surfaces $T = \text{constante}$. La conductivité thermique λ est positive, ce qui traduit le caractère irréversible du transfert et qui est en accord avec le second principe : le transfert thermique s'accompagne d'une création d'entropie avec un taux de création

$$\text{volumique d'entropie } \sigma_s = \lambda \left(\frac{\text{grad} T}{T} \right)^2 > 0.$$

1.2. Analogies entre les grandeurs thermiques et électrocinétiques

La loi d'Ohm sous forme locale a pour expression $\vec{J} = \gamma \vec{E} = -\gamma \text{grad}V$

	Grandeurs thermiques	Grandeurs électrocinétiques
Grandeur intensive	Température T	Potentiel V
Flux	Flux thermique $\phi = \iint \vec{J}_q \cdot d\vec{S}$	Courant électrique $I = \iint \vec{J} d\vec{S}$
Densité de flux	\vec{J}_q	\vec{J}
Coefficient	Conductivité thermique λ	Conductivité électrique γ

1.3. Equation de chaleur

A pression extérieure constante on a $dH = \delta Q_p$ reçu pour une portion de conducteur entre les sections d'abscisse x et x + dx. D'où :

$$dH = \rho c S dx dT = \rho c S dx \frac{\partial T}{\partial t} dt$$

$$\delta Q_p = [J_q(x, t)S - J_q(x + dx, t)S] dt = -\frac{\partial J_q}{\partial x} S dx dt$$

$$dH = \delta Q_p \Rightarrow \rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial J_q}{\partial x} = 0 \text{ bilan enthalpique}$$

$$\text{Loi de Fourier} \Rightarrow J_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \text{ d'où : } \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\rho c}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t}$$

1.4. Régime dépendant du temps

De $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\rho c}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t}$, on en déduit que si d a la dimension d'une longueur, $\rho \frac{cd^2}{\lambda}$ a la dimension

d'un temps. On peut donc poser $\tau_d = \rho \frac{cd^2}{\lambda}$.

Pour un système d'extension spatiale d il faut une durée de l'ordre de $\tau_d = \rho \frac{cd^2}{\lambda}$ pour que s'établisse le régime stationnaire indépendant du temps. On constate que la diffusion thermique s'étale dans le temps, τ_d variant comme le carré de la distance d.

A.N. $d_1 = 10 \text{ cm}$ $\tau_{d1} = 446 \text{ s}$ soit $\tau_{d1} = 7.5 \text{ min}$

$d_2 = 50 \text{ cm}$ $\tau_{d2} = 11160 \text{ s}$ soit $\tau_{d2} = 3,1 \text{ h}$

1.5. Régime stationnaire

Si $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ on a donc $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$ $T(x) = (T_2 - T_1) \frac{x}{L} + T_1$

$\phi = \iint \vec{J}_q \cdot d\vec{S} = J_q S$ avec $J_q = -\frac{\lambda}{L} (T_2 - T_1)$ $\phi = \frac{\lambda S}{L} (T_1 - T_2)$

Relation analogue à $I = G(V_1 - V_2)$ où $G = \frac{1}{R}$ est la conductance électrique. On a donc

$$T_1 - T_2 = R_{th} \phi \quad \text{où } R_{th} \text{ est la résistance thermique avec } R_{th} = \frac{L}{\lambda S}$$

2) Etude d'un dispositif expérimental utilisé par Joseph Fourier en 1806

2.1. Equation de la chaleur avec fuites thermiques latérales

3.4 A pression constante, on a $dH = \delta Q_p$. Pour une portion d'anneau comprise entre θ et $\theta + d\theta$:

$$dH = \rho c \ell^2 R d\theta dT = \rho c \ell^2 R d\theta \frac{\partial T}{\partial t} dt$$

$\delta Q_p = [J_q(\theta, t) \ell^2 - J_q(\theta + d\theta, t) \ell^2] dt - h(4\ell R d\theta)(T - T_e) dt$ algébriquement reçu. Le bilan enthalpique s'écrit $dH = \delta Q_p$, soit :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{R} \frac{\partial J_q}{\partial \theta} + \frac{4h}{\ell} (T_e - T) \quad \text{bilan enthalpique}$$

Loi de Fourier : $\vec{J}_q = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}T} = -\frac{\lambda}{R} \frac{\partial T}{\partial \theta} \vec{e}_\theta$

$$D'où : \frac{\rho c}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{4h}{\ell \lambda} (T_e - T)$$

2.2. Régime stationnaire

Si $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ on a $\frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} - \frac{T}{a^2} = -\frac{T_e}{a^2}$ où la grandeur $a = \sqrt{\frac{\ell \lambda}{4h}}$ a la dimension d'une longueur.

La solution générale de cette équation est : $T = T_e + A e^{\frac{R\theta}{a}} + B e^{-\frac{R\theta}{a}}$ pour $\theta \in]0, \pi]$

- En $\theta = 0$ on a $T_c = T_e + A + B$

De $T(\theta) = T(-\theta)$ on peut seulement déduire que $T = T_e + A e^{\frac{R\theta}{a}} + B e^{-\frac{R\theta}{a}}$ car $\vec{J}_q = -\frac{\lambda}{R} \frac{\partial T}{\partial \theta} \vec{e}_\theta$

doit être discontinue en $\theta=0$ (puisque l'on chauffe au niveau de la section $\theta=0$, l'on est obligé de considérer qu'il y a un flux de chaleur dirigé vers les $\theta>0$ pour $\theta \in]0, \pi]$ et un autre flux de chaleur dirigé vers les $\theta<0$ pour $\theta \in [-\pi, 0[$).

- En $\theta = \pi$ la modélisation reste valable à condition de considérer que \vec{J}_q s'annule pour que la situation réelle, où il y a raccord en $\theta = \pi$ et $\theta = -\pi$ de \vec{J}_q et donc de $\frac{\partial T}{\partial \theta}$, soit correctement représentée.

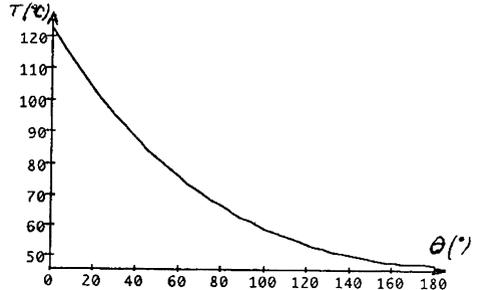
$$\text{Or } \frac{\partial T}{\partial \theta} = -\frac{AR}{a} e^{\frac{R\theta}{a}} + \frac{BR}{a} e^{\frac{R\theta}{a}}. \text{ D'où : } 0 = -Ae^{\frac{R\pi}{a}} + Be^{\frac{R\pi}{a}}$$

$$\text{On a donc : } B = Ae^{\frac{2\pi R}{a}} \text{ et } T_c = T_e + A [1 + e^{\frac{2\pi R}{a}}] = T_e + 2A \operatorname{ch} \frac{R\pi}{a} e^{-\frac{R\pi}{a}}$$

$$\text{On en déduit : } A = \frac{T_c - T_e}{2 \operatorname{ch} \left(\frac{R\pi}{a} \right)} e^{\frac{R\pi}{a}} \quad B = \frac{T_c - T_e}{2 \operatorname{ch} \left(\frac{R\pi}{a} \right)} e^{-\frac{R\pi}{a}}$$

$$\text{D'où l'expression finale } T(\theta) = T_e + (T_c - T_e) \frac{\operatorname{ch} \left[\frac{R}{a} (\pi - \theta) \right]}{\operatorname{ch} \frac{R\pi}{a}}$$

Avec les données numériques du 2.3.2, on a, en prenant $T_e = 17,67^\circ\text{C}$ et $T_c = 123^\circ\text{C}$, le profil de température ci-contre, qui est assez en accord avec les valeurs numériques obtenues par Fourier pour les angles $\theta_1, \theta_2, \theta_3$, malgré les problèmes de modélisation au niveau de la partie où l'on chauffe.



$$\text{On a } \Delta T = T(\theta) - T_e$$

$$\text{Pour } \theta_1 = \theta_2 - \Delta\theta \text{ on a } \Delta T_1 = T(\theta_1) - T_e = \frac{T_c - T_e}{\operatorname{ch} \frac{R\pi}{a}} \operatorname{ch} \left[\frac{R}{a} (\pi - \theta_2 + \Delta\theta) \right]$$

$$\text{Pour } \theta_2 \quad \text{on a } \Delta T_2 = T(\theta_2) - T_e = \frac{T_c - T_e}{\operatorname{ch} \left(\frac{R\pi}{a} \right)} \operatorname{ch} \left[\frac{R}{a} (\pi - \theta_2) \right]$$

$$\text{Pour } \theta_3 = \theta_2 - \Delta\theta \text{ on a } \Delta T_3 = T(\theta_3) - T_e = \frac{T_c - T_e}{\operatorname{ch} \left(\frac{R\pi}{a} \right)} \operatorname{ch} \left[\frac{R}{a} (\pi - \theta_2 - \Delta\theta) \right]$$

$$\text{D'où : } q = \frac{\Delta T_1 + \Delta T_3}{\Delta T_2} = \frac{e^{-\frac{R\theta_2}{a}} \left[e^{\frac{R\Delta\theta}{a}} + e^{-\frac{R\Delta\theta}{a}} \right] + e^{\frac{R\theta_2}{a}} \left[e^{-\frac{R\Delta\theta}{a}} + e^{\frac{R\Delta\theta}{a}} \right]}{e^{\frac{R\theta_2}{a}} + e^{-\frac{R\theta_2}{a}}}$$

Soit $q = 2 \operatorname{ch} \left(\frac{R\Delta\theta}{a} \right)$ grandeur qui ne dépend ni de T_2 , ni de T_c .

2.3. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques

$$\text{On a : } a = \sqrt{\frac{\ell h}{4h}} = 25,85\text{m} \quad \Delta\theta = \frac{\pi}{4} \text{ rad et } q_{\text{th}} = 2,24$$

$$\text{On a : } \tau_d = \frac{\rho(R\pi)^2}{\lambda} = 3,1\text{h pour } \pi R \approx 50\text{cm}$$

$$\Delta T_1 = 26,33^\circ\text{C} \quad \Delta T_2 = 48,33^\circ\text{C} \quad \Delta T_3 = 86,67^\circ\text{C} \Rightarrow q_{\text{exp}} \approx 2,26 \text{ (en accord)}$$

3) Propagation de la chaleur et séries de Fourier

3.1. Propagation de la chaleur sous fuite latérale

Avec $h = 0$ l'équation obtenue en 2.1. s'écrit :

$$\frac{\rho c}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2}$$

En reportant la solution $T_n = A_n + f(\theta)g(t)$ dans l'équation $\frac{\rho c}{\lambda} f(\theta)g'(t) = \frac{1}{R^2} f''(\theta)g(t)$

On obtient, $\frac{\rho c}{\lambda} \frac{g'(t)}{g(t)} = \frac{1}{R^2} \frac{f''(\theta)}{f(\theta)} = \text{cste}$ indépendante de t et de θ , Pour qu'une fonction que de la variable θ soit toujours égale à une fonction que de t .

4 De plus, pour que l'on ait $\lim_{t \rightarrow \infty} g(t) = 0$ quand t tend vers l'infini, il faut que cette constante soit négative. Puisque cette constante est homogène à l'inverse du carré d'une longueur on peut donc la poser égale à $-1/d_n^2$, d'où :

$$\frac{\rho c}{\lambda} \frac{g'(t)}{g(t)} = \frac{1}{R^2} \frac{f''(\theta)}{f(\theta)} = -\frac{1}{d_n^2}$$

En appelant $\tau_{d_n} = \frac{\rho c d_n^2}{\lambda}$ le temps de diffusion thermique associé à d_n , on obtient deux

équations différentielles :

$$\frac{g'(t)}{g(t)} = -\frac{1}{\tau_{d_n}} \quad \text{et} \quad f''(\theta) + \frac{R^2}{d_n^2} f(\theta) = 0$$

$$\frac{g'(t)}{g(t)} = -\frac{1}{\tau_{d_n}} \Rightarrow g(t) = C_n \exp\left(-t/\tau_{d_n}\right)$$

$$f''(\theta) + \frac{R^2}{d_n^2} f(\theta) \Rightarrow f(\theta) = \alpha_n \sin\left(\frac{R\theta}{d_n}\right) + \beta_n \cos\left(\frac{R\theta}{d_n}\right)$$

$$\text{D'où : } T = A_n + C_n \left[\alpha_n \sin\left(\frac{R\theta}{d_n}\right) + \beta_n \cos\left(\frac{R\theta}{d_n}\right) \right] \exp\left(-t/\tau_{d_n}\right)$$

$$\text{D'où : } T = A_n + C_n \left[\alpha_n \sin\left(\frac{R\theta}{d_n}\right) + \beta_n \cos\left(\frac{R\theta}{d_n}\right) \right] \exp(-t/\tau_{d_n})$$

La symétrie $T(-\theta, t) = T(\theta, t)$ impose ici que $\alpha_n = 0$; d'où, en posant $B_n = C_n \beta_n$:

$$T_n = A_n + B_n \cos\left(\frac{R\theta}{d_n}\right) e^{-t/\tau_{d_n}}$$

3.2. Décomposition de la température en série de Fourier

$$\text{A } t = 0 \quad T_0(\theta, 0) = T_m + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \cos(n\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[A_n + B_n \cos\left(\frac{R\theta}{d_n}\right) \right]$$

On a donc : $T_m = \sum_{n=1}^{\infty} A_n, B_n = b_n, d_n = \frac{R}{n}$ et $\tau_{d_n} = \frac{\rho c R^2}{n^2 \lambda}$

$$\text{D'où : } \boxed{T(\theta, t) = T_m + \sum_{n=1}^{\infty} T_n(\theta, t)} \text{ avec } \boxed{T_n(\theta, t) = b_n \cos(n\theta) e^{-\frac{n^2 \lambda t}{\rho c R^2}}}$$

$$\tau_{d_n} = \frac{\rho c R^2}{n^2 \lambda} \text{ varie comme } \frac{1}{n^2} \text{ et décroît donc très rapidement avec } n.$$

Au bout d'un temps $t > 3\tau_{d_2} = \frac{3\rho c R^2}{4\lambda}$ soit environ 15 min, tous les harmoniques autres que

l'harmonique 1 sont totalement atténués et l'on a pour solution approchée :

$$\boxed{T(\theta, t) = T_m + b_1 \cos \theta e^{-\frac{\lambda t}{\rho c R^2}}}$$

La différence $T(\theta, t) - T_m$ est donc bien proportionnelle à $\cos \theta$, ce qui est en accord avec la constatation de Fourier.

Agrégation de sciences physiques

Concours externe

OPTION PHYSIQUE ET ÉLECTRICITÉ APPLIQUÉES

Composition d'électronique, d'électrotechnique et d'automatique ♦ Session : 2001

1. Première partie

1.1. Modèles de la machine asynchrone en régime permanent sinusoïdal

$$1.1.1. \quad \underline{\phi}_s = L_s \underline{I}_s - M \underline{I}_r \quad \underline{\phi}_r = M \underline{I}_s - L_r \underline{I}_r$$

$$1.1.2. \quad \underline{V}_s = R_s \underline{I}_s + \frac{d}{dt} \underline{\phi}_s \quad \text{ou} \quad \underline{V}_s = R_s \underline{I}_s + j\omega \underline{\phi}_s$$

$$\underline{V}_r = \underline{O} = -\frac{R_r}{g} \underline{I}_r + \frac{d}{dt} \underline{\phi}_r \quad \text{ou} \quad \underline{O} = -\frac{R_r}{g} \underline{I}_r + j\omega \underline{\phi}_r$$

$$1.1.3. \quad \underline{O} = -\underline{R}_r \underline{I}_r + j\omega (M \underline{I}_s - L_r \underline{I}_r)$$

$$\underline{O} = j\omega M \underline{I}_s - \left(\frac{R_r}{g} + j\omega L_r \right) \underline{I}_r \quad \text{d'où} \quad \boxed{\underline{I}_r = \frac{j\omega M}{\frac{R_r}{g} + j\omega L_r} \underline{I}_s}$$

$$1.1.4. \quad \underline{V}_s = R_s \underline{I}_s + j\omega \left(L_s \underline{I}_s - \frac{j\omega M^2}{\frac{R_r}{g} + j\omega L_r} \underline{I}_s \right)$$

$$\text{d'où :} \quad \frac{\underline{V}_s}{\underline{I}_s} = R_s + j\omega \left(L_s \left(\frac{R_r}{g} + j\omega L_r \right) - j\omega M^2 \right) \frac{1}{\frac{R_r}{g} + j\omega L_r}$$

$$\underline{Z} = R_s + j\omega L_s \left[\frac{R_r}{g} + j\omega L_r \left(1 - \frac{M^2}{L_r L_s} \right) \right] \frac{1}{\frac{R_r}{g} + j\omega L_r}$$

$$\underline{Z} = R_s + j\omega L_s \frac{\frac{R_r}{g} + j\omega L_r \sigma}{\frac{R_r}{g} + j\omega L_r}$$

$$\boxed{R_a = \frac{R_r}{g}}$$

$$\boxed{\underline{X}_a = \sigma L_r \omega}$$

$$\boxed{\underline{X}_b = \omega L_r}$$

1.1.5. a.
$$\underline{Z} = R_s + j L_1 \omega \frac{\left(\frac{R_2}{g} + j N_2 \omega \right)}{\frac{R_2}{g} + j (L_1 + N_2) \omega}$$

$R'_a = \frac{R_2}{g}$	$X'_a = N_2 \omega$	$X'_b = (L_1 + N_2) \omega$
------------------------	---------------------	-----------------------------

b. Pour que les deux impédances soient identiques, il faut que :

$$j\omega L_s \left(\frac{R_r}{g} + j\omega \sigma L_r \right) = k \left[j\omega L_1 \left(\frac{R_2}{g} + j N_2 \omega \right) \right] \tag{1}$$

et :

$$\frac{R_r}{g} + j\omega L_r = k \left[\frac{R_2}{g} + j (L_1 + N_2) \omega \right] \tag{2}$$

$$\Re_e(2) \rightarrow R_r = k R_2 \tag{3}$$

$$\Im_m(2) \rightarrow L_r = k (L_1 + N_2) \tag{4}$$

$$\Re_e(1) \rightarrow \sigma L_r L_s = k L_1 N_2 \tag{5}$$

$$\Im_m(1) \rightarrow \frac{R_r}{g} L_s = k \frac{R_2}{g} L_1 \tag{6}$$

De (3) et (6), il vient $L_s = L_1$. En réinjectant dans (5), il vient $N_2 = \frac{\sigma L_r}{k}$. En

réinjectant dans (4) $\rightarrow L_r = k \left(L_s + \frac{\sigma L_r}{k} \right)$ d'où $k L_s + \sigma L_r = L_r$, soit

$$k = \frac{L_r (1 - \sigma)}{L_s} = \frac{M_2}{L_s^2} \text{ donc :}$$

$L_1 = L_s$	$N_2 = \frac{\sigma L_r L_s^2}{M^2}$	$R_2 = \frac{R_r L_s^2}{M^2}$
-------------	--------------------------------------	-------------------------------

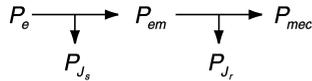
c.
$$3 R_2 I_2^2 = 3 R_r I_r^2$$

d'où :

$$\frac{R_r L_s^2}{M^2} I_2^2 = R_r I_r^2 \quad \boxed{I_2 = \frac{M}{L_s} I_r}$$

d.
$$\underline{E_s} = j\omega L_1 (I_s - I_2) = j\omega L_s \left(I_s - \frac{M}{L_s} I_r \right) = j\omega \phi_s$$

1.1.6.



P_e : puissance électrique = $3 V_s I_s \cos \varphi$.

$P_{Js} = 3 R_s I_s^2$: pertes Joule rotoriques.

$P_{em} = 3 \frac{R_2}{g} I_2^2$: puissance électromagnétique ou puissance transmise au rotor.

$P_{Jr} = 3 R_2 I_2^2$: pertes Joule rotoriques.

$P_{mec} = (1 - g) \frac{3 R_2}{g} I_2^2$: puissance mécanique.

1.1.7. a.

$$P_{em} = C_{em} \frac{\omega}{p} \quad \text{d'où} \quad \boxed{C_{em} = \frac{p}{\omega} \cdot \frac{3 R_2}{g} I_2^2}$$

$$I_2 = \frac{E_s}{\sqrt{\left(\frac{R_2}{g}\right)^2 + (N_2 \omega)^2}} \quad \text{donc} \quad \boxed{C_{em} = \frac{p}{\omega} \frac{3 R_2}{g} \frac{E_s^2}{\left(\frac{R_2}{g}\right)^2 + (N_2 \omega)^2}}$$

b.

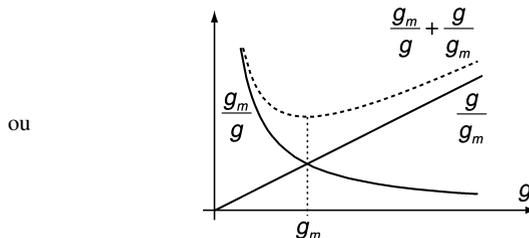
$$C_{em} = \frac{p}{\omega} \frac{3 R_2}{g} \frac{(\phi_s \omega)^2}{\frac{R_2}{g} N_2 \omega \left[\frac{R_2}{g N_2 \omega} + \frac{g N_2 \omega}{R_2} \right]}$$

$$\boxed{C_{em} = 3 p \frac{\phi_s^2}{N_2} \frac{1}{\frac{R_2}{g N_2 \omega} + \frac{g N_2 \omega}{R_2}}}$$

c.

$$\boxed{g_m = \frac{R_2}{N_2 \omega}}$$

d. $\frac{g}{g_m} + \frac{g_m}{g}$: somme de deux termes dont le produit est constant. Elle est minimale quand les deux termes sont égaux soit $g = g_m$

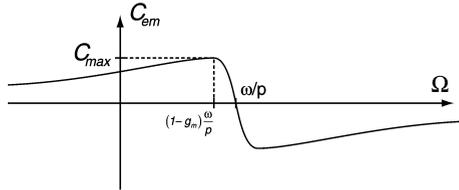


ou

ou $\frac{\partial}{\partial g} \left[\frac{g}{g_m} + \frac{g_m}{g} \right] = \frac{1}{g_m} - \frac{g_m}{g^2} = 0$ si $g = g_m$ et la courbe précédente prouve qu'il s'agit d'un minimum.

e.
$$C_{\max} = \frac{3}{2} p \frac{\phi_s^2}{N_2} = k \phi_s^2 \quad \text{avec} \quad \boxed{K = \frac{3}{2} \frac{p}{N_2}}$$

f.



1.1.8. a.
$$\underline{Z} = R_s + j N_1 \omega + \frac{j L_m \omega R'_2 / g}{\frac{R'_2}{g} + j L_m \omega} = R_s + j N_1 \omega \left[1 + \frac{\frac{L_m \omega R'_2}{g N_1}}{\frac{R'_2}{g} + j L_m \omega} \right]$$

$$\boxed{\underline{Z} = R_s + j N_1 \omega \left[\frac{R'_2 / g + \frac{R'_2 L_m}{g N_1} + j L_m \omega}{R'_2 / g + j L_m \omega} \right]}$$

b. En remplaçant N_1 , L_m et R'_2 par leurs expressions, il vient :

$$\underline{Z} = R_s + j \sigma L_s \omega \left[\frac{\left(\frac{M}{L_r} \right)^2 \frac{R_r}{g} + \left(\frac{M}{L_r} \right)^2 \frac{R_r}{g} \frac{M^2}{L_r} \frac{1}{\sigma L_s} + j \frac{M^2}{L_r} \omega}{\left(\frac{M}{L_r} \right)^2 \frac{R_r}{g} + j \frac{M^2}{L_r} \omega} \right]$$

$$\underline{Z} = R_s + j L_s \omega \left[\frac{\left(\frac{R_r}{g} + \frac{R_r}{g} \frac{M^2}{L_r} \frac{1}{\sigma L_s} \right) \sigma + j \sigma L_r \omega}{\frac{R_r}{g} + j L_r \omega} \right]$$

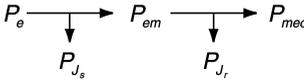
or :
$$\left(\frac{R_r}{g} + \frac{R_r}{g} \frac{M^2}{L_r} \frac{1}{\sigma L_s} \right) \sigma = \frac{R_r}{g} \left[1 + \frac{M^2}{L_r L_s} \frac{1}{\sigma} \right] \sigma = \frac{R_r}{g} \left[\sigma + \frac{M^2}{L_r L_s} \right] = \frac{R_r}{g}$$

On retrouve donc bien
$$\underline{Z} = R_s + j L_s \omega \left[\frac{R_r / g + j \omega \sigma L_r}{R_r / g + j \omega L_r} \right].$$

c.
$$3 R'_2 I'^2_2 = 3 R_r I_r^2 \quad \text{d'où} \quad \boxed{I'_2 = \left(\frac{L_r}{M} \right) I_r}$$

d.
$$\underline{E}_m = j \omega L_m [I_s - I'_2] = j \omega \frac{M^2}{L_r} \left[I_s - \frac{L_r}{M} I_r \right]$$

$$\underline{E}_m = j \omega \frac{M}{L_r} [M \underline{I}_s - L_r \underline{I}_r] \quad \text{d'où} \quad \boxed{\underline{E}_m = j \omega \frac{M}{L_r} \phi_r}$$

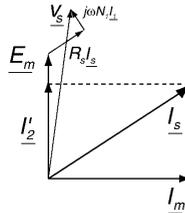
1.1.9.  $P_{em} = 3 \frac{R'_2}{g} I_2'^2 = 3 \frac{E_m^2}{R'_2} g$

$$C_{em} = \frac{3p}{\omega} \left(\omega \frac{M}{L_r} \phi_r \right)^2 \frac{g}{R'_2}$$

d'où : $\boxed{C_{em} = 3p \left(\frac{M}{L_r} \right)^2 \frac{\phi_r^2}{R'_2} g \omega}$ $K' = 3p \left(\frac{M}{L_r} \right)^2 \frac{1}{R'_2}$

soit encore : $\boxed{K = \frac{3p}{R_r}}$

1.1.10.



\underline{I}_m en retard (courant dans une inductance) de $\frac{\pi}{2}$ sur \underline{E}_m .

\underline{I}'_2 en phase avec \underline{E}_m .

$$\underline{I}_s = \underline{I}'_2 + \underline{I}_m \quad \text{et} \quad \underline{V}_s = R_s \underline{I}_s + j N_1 \omega \underline{I}_s + \underline{E}_m$$

1.2. Fonctionnement en génératrice asynchrone connectée au réseau

1.2.1. I_{\min} si $g = 0$

1.2.2. a. $C_{em} = C_u$ (pas de pertes mécaniques)

b.
$$\left. \begin{aligned} C_{em}(g) &\simeq \frac{2 C_{em}}{g_m} g \\ C_u &= \frac{P_u}{\Omega} = \frac{P_u}{(1-g)\omega} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} \frac{2 C_{\max}}{g_m} g &= \frac{P_u}{(1-g)} \frac{p}{\omega} \\ (1-g)g &= \frac{g_m}{2 C_{\max}} \frac{P_u P}{\omega} \end{aligned}$$

soit : $g^2 - g + \frac{g_m}{2 C_{\max}} \frac{P_u}{\omega} P = 0$

Application Numérique :

$$g_m = \frac{R_2}{N_2 \omega} = 0,255 \quad C_{\max} = \frac{3}{2} P \frac{\phi_s^2}{N_2} = 490 \text{ N}_m \quad P_u = -3810^3 \text{ W}$$

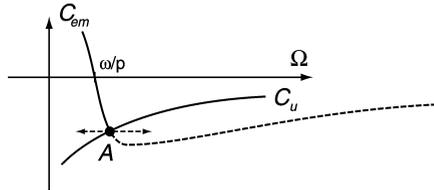
l'équation devient : $g^2 - g - 0,063 = 0 \rightarrow g_1 = 1,059$
 $\rightarrow g_2 = -5,94 \%$

point stable $\leftrightarrow g_2$ soit :

$$\Omega = 166,4 \text{ rad/s}$$

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

c.



Point A stable : si à partir de A, Ω augmente, C_{em} devient inférieur à C_u .

L'équation mécanique $J \frac{d\Omega}{dt} = C_{em} - C_u$ entraîne alors que $\frac{d\Omega}{dt} < 0$ donc Ω décroît.

Si à partir de A, Ω diminue, C_{em} devient supérieur à C_u , $\frac{J d\Omega}{dt} > 0$ d'où Ω croît.

d.

$$P_{jr} = P_{em} - P_{mec} = C_{em} \frac{\omega}{P} - C_{em} \cdot \Omega = C_{em} g \frac{\omega}{P}$$

$$P_{jr} = \frac{P_u}{\Omega} g \frac{\omega}{P}$$

Application Numérique : $P_{jr} = \frac{-3810^3}{166,4} \times \frac{-5,94}{100} \times \frac{2\pi \cdot 50}{2}$

$$P_{jr} = + 2,13 \text{ kW}$$

$$P_{em} = C_{em} \cdot \frac{\omega}{P} = + \frac{P_u}{\Omega} \cdot \frac{\omega}{P}$$

Application Numérique : $P_{em} = \frac{-3810^3}{166,4} \cdot \frac{2\pi \cdot 50}{2}$ $P_{em} = -35,87 \text{ kW}$

1.2.3.

$$Q = 3 \frac{E_s^2}{L_1 \omega} + 3 N_2 \omega I_2^2$$

♦ Calcul de I_2 : $P_{jr} = 3 R_2 I_2^2 = 2,1310^3 \text{ W}$ d'où $I_2 = 54,4 \text{ A}$.

♦ Calcul de E_s : $E_s = \sqrt{\left(\frac{R_2}{g}\right)^2 + (N_2 \omega)^2} I_2$ d'où $E_s = 225,7 \text{ V}$.

d'où $Q = 12,95 \text{ kvars}$.

1.2.4.
$$Q_{machine} + Q_c = \frac{1}{2} Q_{machine} \quad \text{d'où} \quad Q_c = -\frac{1}{2} Q_{machine}$$

or :
$$Q_c = -3 C \omega u^2 \quad \text{d'où} \quad C = \frac{1}{6 \omega u^2} Q_{machine}$$

$$C = 42,9 \mu\text{F}$$

2. Deuxième partie

2.1. Modélisation de la machine asynchrone dans un repère diphasé tournant

2.1.1. a.
$$\underline{V}_s = R_s \underline{I}_s + \frac{d\phi_s}{dt} \quad \underline{V}_r = -R_r \underline{I}_r + \frac{d\phi_r}{dt} - j p \Omega \underline{\phi}_r = 0$$

b.
$$\underline{X} = x_d + j x_q$$

avec $\varepsilon_s = 0$ et le régime sinusoïdal,
$$x_d = X_m \cos(\omega t - \varphi)$$

$$x_q = X_m \sin(\omega t - \varphi)$$

avec $X_m = cste$
$$\underline{X} = X_m e^{j(\omega t - \varphi)} \} \Rightarrow \frac{dX}{dt} = j \omega \underline{X}$$

$$\underline{V}_r = -R_r \underline{I}_r + j \omega \underline{\phi}_r - j p \Omega \underline{\phi}_r$$

$$\underline{V}_r = -R_r \underline{I}_r + j \omega \underline{\phi}_r \quad \underline{V}_r = -R_r \underline{I}_r + j \underbrace{(\omega - p \Omega)}_{g \omega} \underline{\phi}_r$$

$$\frac{\underline{V}_r}{g} = 0 = -\frac{R_r}{g} \underline{I}_r + j \omega \underline{\phi}_r$$

2.1.2. $\varepsilon_s / \varphi_{qr} = 0$ (2)
$$\begin{aligned} \varphi_{dr} &= -L_r i_{dr} + M i_{ds} \\ 0 &= -L_r i_{qr} + M i_{qs} \end{aligned} \quad \text{d'où} \quad \boxed{i_{qr} = \frac{M}{L_r} i_{qs}}$$

(4)
$$\begin{cases} 0 = -R_r i_{dr} + \frac{d}{dt} \varphi_{dr} \\ 0 = -R_r i_{qr} + \frac{d\varepsilon_r}{dt} \varphi_{dr} \end{cases}$$

$$C_{em} = p \frac{M}{L_r} \int_m [\varphi_{dr} (i_{ds} + j i_{qs})] \Rightarrow \boxed{C_{em} = p \frac{M}{L_r} \varphi_{dr} i_{qs}}$$

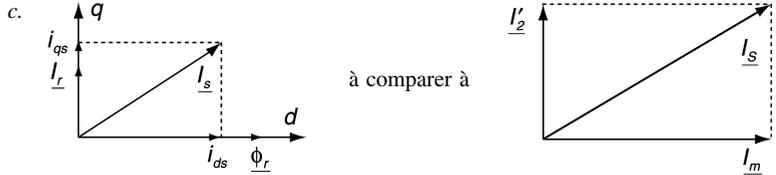
2.1.3. (4)
$$\rightarrow \frac{d\varepsilon_r}{dt} = \frac{R_r i_{qr}}{\varphi_{dr}} \quad \text{d'où} \quad \frac{d\varepsilon_r}{dt} = \frac{R_r}{\varphi_{dr}} \frac{M}{L_r} L_{qs}$$

soit :
$$\frac{d\varepsilon_r}{dt} = \frac{M}{\varphi_{dr}} \frac{1}{T_r} i_{qs}$$

2.1.4. a. Régime permanent sinusoïdal dans le repère tournant : les grandeurs sont constantes.

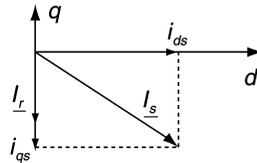
$$(4) : O = -R_r i_{dr} + \frac{d\varphi_{dr}}{dt} \Rightarrow i_{dr} = 0$$

b. (2) $\varphi_{dr} = -L_r i_{dr} + M i_{ds}$ d'où $\boxed{\varphi_{dr} = M i_{ds}}$



I_r et I'_2 : courants rotoriques i_{ds} ou I_m : courants qui créent le flux rotorique.

d. Fonctionnement en générateur : $C_{em} < 0$ d'où $i_{qs} < 0$.



2.1.5. a.
$$\left. \begin{aligned} (4) : O &= -R_r i_{dr} + \frac{d}{dt} \varphi_{dr} \\ (2) : i_{dr} &= \frac{1}{L_r} (M i_{ds} - \varphi_{dr}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{d}{dt} \varphi_{dr} - \frac{R_r}{L_r} (M i_{ds} - \varphi_{dr}) = 0$$

d'où :

$$\frac{d}{dt} \varphi_{dr} + \frac{1}{T_r} \varphi_{dr} = \frac{M}{T_r} i_{ds}$$

$$\frac{\varphi_{dr}}{i_{ds}} = \frac{M}{T_r} \frac{1}{s + \frac{1}{T_r}} \text{ soit } \boxed{\frac{\varphi_{dr}}{i_{ds}} = \frac{M}{T_r s + 1}}$$

b.
$$\left. \begin{aligned} (1) : \underline{\phi}_s &= L_s I_s - M I_r \\ (2) : I_r &= \frac{1}{L_r} (M I_s - \underline{\phi}_r) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \underline{\phi}_s = L_s I_s - \frac{M}{L_r} (M I_s - \underline{\phi}_r)$$

$$\underline{\phi}_s = \left(L_s - \frac{M^2}{L_r} \right) I_s + \frac{M}{L_r} \underline{\phi}_r$$

$$\boxed{\underline{\phi}_s = \sigma L_s I_s + \frac{M}{L_r} \underline{\phi}_r}$$

Les flux statorique et rotorique ne diffèrent, au coefficient de transformation près, que par le terme de fuites.

c.
$$\underline{V}_s = R_s \underline{I}_s + \sigma L_s \frac{d}{dt} \underline{I}_s + \frac{M}{L_r} \frac{d}{dt} \underline{\phi}_r + j \frac{d\mathcal{E}_s}{dt} \left[\sigma L_s \underline{I}_s + \frac{M}{L_r} \underline{\phi}_r \right]$$

d'où :
$$v_{ds} = R_s i_{ds} + \sigma L_s \frac{d}{dt} i_{ds} + \frac{M}{L_r} \frac{d}{dt} \varphi_{dr} - \frac{d\mathcal{E}_s}{dt} \sigma L_s i_{qs}$$

$$v_{qs} = R_s i_{qs} + \sigma L_s \frac{d}{dt} i_{qs} + \frac{d\mathcal{E}_s}{dt} \sigma L_s i_{ds} + \frac{d\mathcal{E}_s}{dt} \frac{M}{L_r} \varphi_{dr}$$

2.2. Identification de la constante de temps rotorique

2.2.1. a.
$$\boxed{i_{ds} = i_{qs} = 0}$$

b.
$$\boxed{v_{ds} = \frac{M}{L_r} \frac{d}{dt} \varphi_{dr}} \quad \boxed{v_{qs} = \frac{d\mathcal{E}_s}{dt} \frac{M}{L_r} \varphi_{dr}}$$

c.
$$\frac{d\mathcal{E}_s}{dt} = \frac{d\mathcal{E}_r}{dt} + p \frac{d\theta}{dt} \quad \text{or} \quad \frac{d\mathcal{E}_r}{dt} = \frac{M}{\varphi_{dr}} \frac{1}{T_r} i_{qs} = 0$$

d'où :
$$\boxed{\frac{d\mathcal{E}_s}{dt} = p \Omega_0}$$

d.
$$\left. \begin{array}{l} \frac{d}{dt} \varphi_{dr} + \frac{1}{T_r} \varphi_{dr} = 0 \\ \text{à } t = 0 \quad \varphi_{dr} = \varphi_{dro} \end{array} \right\} \text{d'ou } \varphi_{dr} = \text{cste } e^{-t/T_r} \Rightarrow \varphi_{dr} = \varphi_{dro} e^{-t/T_r}$$

2.2.2. a.
$$v_{ds} = \frac{M}{L_r} \frac{d}{dt} [\varphi_{dro} e^{-t/T_r}] = - \frac{M}{L_r} \frac{\varphi_{dro}}{T_r} e^{-t/T_r} \quad \boxed{A = - \frac{M}{L_r} \frac{\varphi_{dro}}{T_r}}$$

$$v_{qs} = \frac{d\mathcal{E}_s}{dt} \frac{M}{L_r} \varphi_{dro} e^{-t/T_r} \quad \boxed{B = \frac{d\mathcal{E}_s}{dt} \frac{M}{L_r} \varphi_{dro}}$$

b.
$$\begin{pmatrix} v_{as} \\ v_{\beta s} \end{pmatrix} = \mathcal{P}(\mathcal{E}_s) \begin{pmatrix} v_{ds} \\ v_{qs} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \mathcal{E}_s & -\sin \mathcal{E}_s \\ \sin \mathcal{E}_s & \cos \mathcal{E}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} e^{-t/T_r}$$

$$\boxed{\begin{array}{l} v_{as} = (A \cos \mathcal{E}_s - B \sin \mathcal{E}_s) e^{-t/T_r} \\ v_{\beta s} = (A \sin \mathcal{E}_s + B \cos \mathcal{E}_s) e^{-t/T_r} \end{array}}$$

$$\begin{pmatrix} v_a \\ v_b \\ v_c \end{pmatrix} = T_{32} \begin{pmatrix} v_{as} \\ v_{\beta s} \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} e^{-t/T_r} \begin{pmatrix} A \cos \mathcal{E}_s - B \sin \mathcal{E}_s \\ A \sin \mathcal{E}_s + B \cos \mathcal{E}_s \end{pmatrix}$$

$$v_a = \sqrt{\frac{2}{3}} e^{-t/T_r} [A \cos \varepsilon_s - B \sin \varepsilon_s] = \sqrt{\frac{2}{3}} e^{-t/T_r} \sqrt{A^2 + B^2} \cos(\varepsilon_s - \Psi)$$

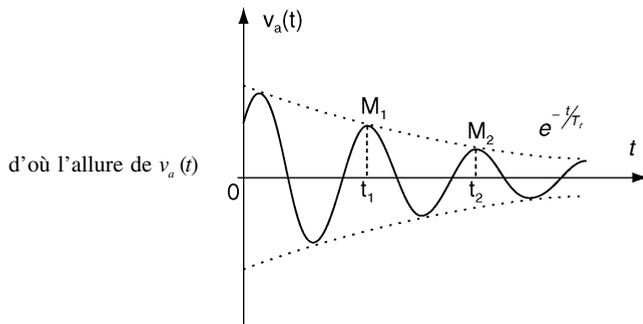
avec $\Psi = \arccos \frac{A}{\sqrt{A^2 + B^2}}$.

$$v_b = \sqrt{\frac{2}{3}} e^{-t/T_r} \sqrt{A^2 + B^2} \cos\left(\varepsilon_s - \Psi - \frac{2\pi}{3}\right)$$

$$v_c = \sqrt{\frac{2}{3}} e^{-t/T_r} \sqrt{A^2 + B^2} \cos\left(\varepsilon_s - \Psi - \frac{2\pi}{3}\right)$$

c. Raisonnement avec v_a :

$$v_a(t) = \underbrace{\sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{A^2 + B^2}}_{cste} \underbrace{\cos(\varepsilon_s - \Psi)}_{\cos(p \Omega_0 t - \psi) e^{-t/T_r}} e^{-t/T_r}$$



d'après la courbe : en M_1 et en M_2 , $\frac{v_a(t_1)}{v_a(t_2)} = e^{\frac{t_2 - t_1}{T_r}}$

d'où :

$$T_r = \frac{t_2 - t_1}{\text{Ln} \left[\frac{V_a(M_1)}{V_a(M_2)} \right]}$$

Application Numérique : $\boxed{T_r \simeq 454 \text{ ms}}$

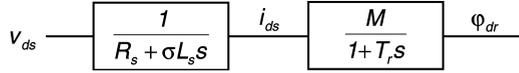
3. Troisième partie

3.1. 3.1.1.
$$v_{ds} = R_s i_{ds} + \sigma L_s \frac{d}{dt} i_{ds} + \frac{M}{L_r} \frac{d}{dt} \varphi_{dr} - \underbrace{\frac{d\varepsilon_s}{dt} \sigma L_s i_{qs}}_{\text{on néglige ce terme de couplage}}$$

négliger le terme $\frac{M}{L_r} \frac{d}{dt} \varphi_{dr}$ est plus discutable car $\frac{d\varphi_{dr}}{dt} = \frac{M}{t_r} i_{ds} - \frac{1}{T_r} \varphi_{dr}$.

3.1.2.
$$\frac{i_{ds}}{v_{ds}} = Fi_{ds} = \frac{1}{R_s + \sigma L_s s}$$

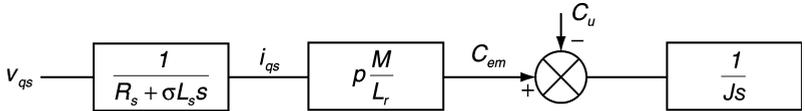
3.1.3.
$$F\varphi_{dr}(s) = \frac{\varphi_{dr}}{i_{ds}} = \frac{M}{1 + T_r s}$$



3.1.4.
$$v_{qs} = r_s i_{qs} + \sigma L_s \frac{d}{dt} i_{qs} + \underbrace{\frac{dC_{es}}{dt} \sigma L_s i_{ds}}_{\text{terme de couplage negligeable}} + \underbrace{\frac{dC_{es}}{dt} \frac{M}{L_r} \varphi_{dr}}_{\text{meme remarque}}$$

$$Fi_{qs} = \frac{i_{qs}}{v_{qs}} = \frac{1}{R_s + \sigma L_s s}$$

3.1.5.
$$J \frac{d\Omega}{dt} = C_{em} - C_u$$



3.2. 3.2.1. $t_{rep} = 3 T_{eq}$ d'où $T_{eq} = 2 \text{ ms}$

3.2.2. τ compense T_r d'où : $\tau = T_r = 450 \text{ ms}$

$$FTBO = \frac{KM}{\tau s (1 + T_{eq} s)} \quad FTBF = \frac{KM}{KM + \tau s (1 + T_{eq} s)} = \frac{1}{1 + \frac{\tau s}{KM} + \frac{\tau T_{eq} s^2}{KM}}$$

à identifier à :

$$1 + \frac{2\xi}{\omega_n} s + \frac{1}{\omega_n^2} s^2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\omega_n^2} = \frac{\tau T_{eq}}{KM} \\ \frac{2\xi}{\omega_n} = \frac{\tau}{KM} \end{array} \right.$$

d'où :

$$2\xi \sqrt{\frac{\tau T_{eq}}{KM}} = \frac{\tau}{KM} \Rightarrow \sqrt{K} = \sqrt{\frac{\tau}{M T_{eq}}} \frac{1}{2\xi}$$

$$k = \left(\frac{1}{2\xi} \right)^2 \frac{\tau}{M T_{eq}}$$

Application Numérique : avec $\xi = 0,7$ $\tau = 450 \text{ ms}$ $k = 1083$

3.3. 3.3.1. a.

$$\underline{V}_s \simeq j\omega \underline{\phi}_s \quad \text{d'où} \quad V_s \simeq \omega \phi_m$$

$$\phi_m = \frac{230}{2\pi \cdot 50} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\phi_m = 0,73 \text{ Wb}}$$

$$b. \quad \begin{pmatrix} \varphi_{ra} \\ \varphi_{rb} \\ \varphi_{rc} \end{pmatrix} = T_{32} \begin{pmatrix} \varphi_{ra} \\ \varphi_{rb} \end{pmatrix} = T_{32} \mathcal{P}(\varepsilon_r) \begin{pmatrix} \varphi_{dr} \\ \varphi_{qr} \end{pmatrix} = T_{32} \mathcal{P}(\varepsilon_r) \begin{pmatrix} \varphi_{dr} \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\varphi_{ra} = \sqrt{\frac{2}{3}} \varphi_{ra} = \sqrt{\frac{2}{3}} (\cos \varepsilon_r \varphi_{dr})$$

$$\text{Si } \varphi_{dr} = \varphi_{dr \text{ ref}} : \quad \boxed{\varphi_{ra}(t) = \sqrt{\frac{2}{3}} \varphi_{dr \text{ ref}} \cos \varepsilon_r}$$

$$\phi_m = \text{valeur efficace de } \varphi_{ra} = \boxed{\frac{\varphi_{dr \text{ ref}}}{\sqrt{3}}} \quad \varphi_{dr \text{ ref}} = \sqrt{3} \phi_m$$

$$\text{d'où} \quad \boxed{\varphi_{dref} = 1,26 \text{ Wb}}$$

3.3.2.

$$\varphi_{dr} = M i_{ds} \quad \text{d'où} \quad i_{ds} = 11,88 \text{ A}$$

3.4. 3.4.1. D'après la courbe, si $v_{vent} = 7 \text{ m/s}$, $\boxed{\Omega_{MAS} = 1500 \text{ t/min}}$ pour fonctionner à P_{max} .3.4.2. D'après la courbe, |Puissance transmise| $\simeq 42 \text{ kW}$.

$$\boxed{P = -42 \text{ kW}}$$

3.4.3. En régime permanent :

$$C_{em} = C_u = \frac{P}{\Omega}$$

$$C_{em} = \frac{-42 \cdot 10^3}{1500 \times 2\pi} \times 60 \quad \boxed{C_{em} = -267,4 \text{ Nm}}$$

3.4.4.

$$C_{em} = p \frac{M}{L_r} \varphi_{dr} i_{qs} \quad \text{d'où} \quad i_{qs} = \frac{C_{em} L_r}{p M \varphi_{dr}}$$

$$\left. \begin{array}{l} L_r = T_r R_r \\ R_r = \left(\frac{M}{L_s}\right)^2 R_2 = \left(\frac{0,106}{0,106}\right)^2 \cdot 0,24 \quad \text{d'où} \quad R_r = R_2 = 0,24 \Omega \end{array} \right\} \Rightarrow L_r = 108 \text{ mH}$$

$$\boxed{i_{qs} = -108,1 \text{ A}}$$

3.5. 3.5.1.

$$P_{Js} = R_s (I_{ds}^2 + i_{qs}^2) = 0,5 (11,88^2 + 108,1^2) \quad \boxed{P_{Js} = 5,9 \text{ kW}}$$

$$3.5.2. \quad \frac{d\mathcal{E}_r}{dt} = \frac{M}{\varphi_{dr}} \frac{1}{T_r} i_{qs} = \frac{0,106}{1,26} \times \frac{1}{0,45} \times -108,1 \quad \frac{d\mathcal{E}_r}{dt} = -20,2 \text{ rad/s}$$

$$\frac{d\mathcal{E}_s}{dt} = p\Omega + \frac{d\mathcal{E}_r}{dt} = 2 \times \frac{1500 \times 2\pi}{50} - 20,2 \quad \boxed{\frac{d\mathcal{E}_s}{dt} = 294 \text{ rad/s}}$$

$$3.5.3. \quad P_{em} = C_{em} \times \frac{\frac{d\mathcal{E}_s}{dt}}{p} = -267,4 \times \frac{294}{2} \quad P_{em} = -39,3 \text{ kW}$$

$$3.5.4. \quad P_e = P_{em} + P_{js} = (-39,3 + 5,9) 10^3 \quad P_e = -33,4 \text{ kW}$$

La puissance électrique fournie par la machine est égale à **+33,4 kW**.

$$3.5.5. \quad V_{dc} I_{dc0} = P_e = -33,4 10^3 \quad \text{d'où} \quad \boxed{I_{dc0} = -55,6 \text{ A}} \quad (V_{dc} = 600 \text{ V})$$

4. Quatrième partie

4.1. Modélisation à l'aide des fonctions de connexion

$$4.1.1. \quad V_{AO} = f_{11} V_{dc} \quad V_{BO} = f_{12} V_{dc} \quad V_{CO} = f_{13} V_{dc}$$

$$4.1.2. \quad \left. \begin{aligned} V_{AN} &= V_{AO} + V_{ON} & V_{BN} &= V_{BO} + V_{ON} & V_{CN} &= V_{CO} + V_{ON} \\ V_{AN} + V_{BN} + V_{CN} &= 0 & \text{d'où} & & V_{ON} &= -\frac{1}{3}(V_{AO} + V_{BO} + V_{CO}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$V_{AN} = \frac{2}{3} V_{AO} - \frac{1}{3} V_{BO} - \frac{1}{3} V_{CO}$$

$$V_{BN} = -\frac{1}{3} V_{AO} + \frac{2}{3} V_{BO} - \frac{1}{3} V_{CO}$$

$$V_{CN} = -\frac{1}{3} V_{AO} - \frac{1}{3} V_{BO} + \frac{2}{3} V_{CO}$$

$$4.1.3. \quad \begin{bmatrix} V_{AN} \\ V_{BN} \\ V_{CN} \end{bmatrix} = \frac{1}{3} V_{dc} \begin{bmatrix} 2f_{11} & -f_{12} & -f_{13} \\ -f_{11} & +2f_{12} & -f_{13} \\ -f_{11} & -f_{12} & +2f_{13} \end{bmatrix} = \frac{1}{3} V_{dc} \underbrace{\begin{bmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{bmatrix}}_{[F]} \begin{bmatrix} f_{11} \\ f_{12} \\ f_{13} \end{bmatrix}$$

4.2. Commande par « vecteur d'espace »

$$4.2.1. \quad a. \quad \begin{pmatrix} V_{\alpha} \\ V_{\beta} \end{pmatrix} = T_{32}' \begin{pmatrix} V_{AN} \\ V_{BN} \\ V_{CN} \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \frac{1}{3} V_{DC} [F] \begin{bmatrix} f_{11} \\ f_{12} \\ f_{13} \end{bmatrix}$$

Calcul de :

$$\begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 & -\frac{3}{2} & -\frac{3}{2} \\ 0 & 3\frac{\sqrt{3}}{2} & -3\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}$$

$$= 3 \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}$$

d'où :

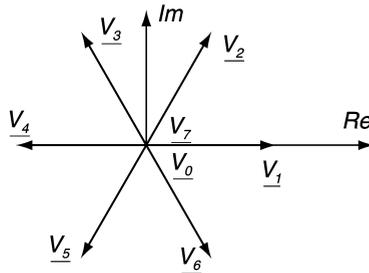
$$\begin{pmatrix} V_{sa} \\ V_{sb} \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{2}{3}} V_{dc} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}}_{[G]} \begin{pmatrix} f_{11} \\ f_{12} \\ f_{13} \end{pmatrix}$$

b.

$$\underline{V_s} = V_{sa} + j V_{sb} = \sqrt{\frac{2}{3}} V_{dc} \left[f_{11} - \frac{1}{2} f_{12} - \frac{1}{2} f_{13} + j \frac{\sqrt{3}}{2} f_{12} - j \frac{\sqrt{3}}{2} f_{13} \right]$$

$$\underline{V_s} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left[f_{11} + \underbrace{\left(-\frac{1}{2} + j \frac{\sqrt{3}}{2} \right)}_{e^{2j\frac{\pi}{3}}} f_{12} + \underbrace{\left(-\frac{1}{2} - j \frac{\sqrt{3}}{2} \right)}_{e^{4j\frac{\pi}{3}}} f_{13} \right]$$

4.2.2.



4.2.3. ♦ Chaque vecteur non nul est adjacent à ses deux voisins.

♦ $\underline{V}_1, \underline{V}_3, \underline{V}_5$ sont adjacents à \underline{V}_0 .

♦ $\underline{V}_2, \underline{V}_4, \underline{V}_6$ sont adjacents à \underline{V}_1 .

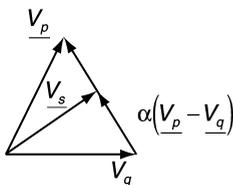
4.2.4. ♦ Deux vecteurs voisins sont adjacents ;

♦ Deux vecteurs adjacents correspondent à des triplets qui ne diffèrent que par une seule fonction de connexion,

donc pour passer d'un vecteur adjacent à son voisin, il suffit d'agir sur un seul bras.

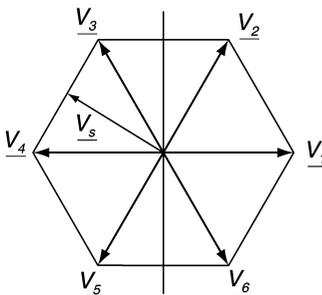
4.3. 4.3.1. Si $t_p + t_q = T_c$ ($t_0 = 0$) on pose $\alpha = \frac{t_p}{T_c} \Rightarrow \frac{t_q}{T_c} = 1 - \alpha$

$$\underline{V}_s = \frac{t_p}{T_c} \underline{V}_p + \frac{t_q}{T_c} \underline{V}_q = \alpha \underline{V}_p + (1 - \alpha) \underline{V}_q = \underline{V}_q + \alpha (\underline{V}_p - \underline{V}_q)$$



Lorsque α varie de 0 à 1, l'extrémité de \underline{V}_s se trouve sur la droite qui joint l'extrémité de \underline{V}_p et celle de \underline{V}_q .

4.3.2. Si $t_p + t_q = T_c$, l'extrémité de \underline{V}_s se trouve sur l'hexagone.



4.3.3. a. $\boxed{V_0}$ qui correspond au triplet 000.

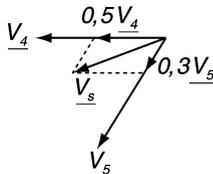
Il a été appliqué pendant $\boxed{t_0 = 0,2 T_c}$

b. \underline{V}_p et \underline{V}_q correspondent aux triplets :

$(0, 0, 1) \rightarrow \underline{V}_s$ pendant $0,3 T_c$

et : $(0, 1, 1) \rightarrow \underline{V}_4$ pendant $0,5 T_c$

$$\underline{V}_s = 0,3 \underline{V}_1 + 0,5 \underline{V}_4$$



\underline{V}_s se situe au sein du triangle équatatorial.

$$c. \quad \underline{V}_s = 0,3 \underline{V}_3 + 0,5 \underline{V}_4 \quad \text{ou} \quad \underline{V}_s = \sqrt{\frac{2}{3}} V_{dc} e^{4j \frac{\pi}{3}}$$

$$\text{et :} \quad \underline{V}_4 = \sqrt{\frac{2}{3}} V_{dc} \left(e^{2j \frac{\pi}{3}} + e^{4j \frac{\pi}{3}} \right)$$

$$\begin{aligned} \underline{V}_s &= V_{sa} + j V_{sb} = \sqrt{\frac{2}{3}} V_{dc} \left[0,3 e^{4j \frac{\pi}{3}} + 0,5 \left(e^{2j \frac{\pi}{3}} + e^{4j \frac{\pi}{3}} \right) \right] \\ &= \sqrt{\frac{2}{3}} V_{dc} \left[0,5 \left(-\frac{1}{2} + j \frac{\sqrt{3}}{2} \right) + 0,8 \left(-\frac{1}{2} - j \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \right] \end{aligned}$$

$$V_{sa} = -\sqrt{\frac{2}{3}} V_{dc} \frac{1,3}{2} \quad \boxed{V_{sa} = -318 \text{ V}}$$

$$V_{sb} = -\sqrt{\frac{2}{3}} V_{dc} \frac{0,3}{2} \sqrt{3} \quad \boxed{V_{sb} = -127,3 \text{ V}}$$

$$4.3.4. \quad a. \quad \underline{V}_s = \frac{346}{V_{sa}} + \frac{200}{V_{sb}} j \quad \arg \underline{V}_s = \arctg \frac{V_{sa}}{V_{sb}} = 30^\circ$$

$\boxed{V_s \text{ se trouve donc entre } V_1 \text{ et } V_2}$

$$b. \quad \underline{V}_{s_{ref}} = \frac{t_p}{T_e} \underline{V}_1 + \frac{t_q}{T_e} \underline{V}_2 \quad \text{d'où} \quad 346 + 200 j = \alpha \underline{V}_1 + \beta \underline{V}_2$$

$$\text{avec :} \quad \underline{V}_1 = \sqrt{\frac{2}{3}} V_{dc} \quad \text{et} \quad \underline{V}_2 = \sqrt{\frac{2}{3}} V_{dc} \left(1 + e^{2j \frac{\pi}{3}} \right)$$

$$346 + 200 j = \sqrt{\frac{2}{3}} V_{dc} \left[\alpha + \frac{\beta \left(1 + e^{2j \frac{\pi}{3}} \right)}{\beta \left(1 + \frac{-1}{2} + j \frac{\sqrt{3}}{2} \right)} \right]$$

$$346 + 200 j = \sqrt{\frac{2}{3}} V_{dc} \left[\alpha + \frac{\beta}{2} + j \beta \frac{\sqrt{3}}{2} \right] \quad \text{d'où} \quad 346 = \sqrt{\frac{2}{3}} V_{dc} \left(\alpha + \frac{\beta}{2} \right)$$

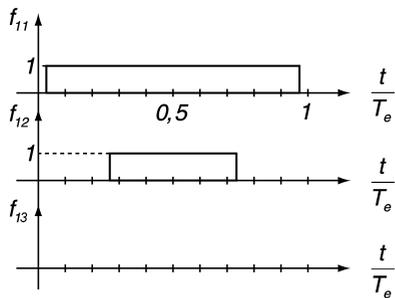
$$\text{et :} \quad 200 = \sqrt{\frac{2}{3}} V_{dc} \frac{\sqrt{3}}{2} \beta$$

$$\text{d'où :} \quad \beta = 0,47 \quad \text{et} \quad \alpha = 0,47 \quad \boxed{V_{s_{ref}} = 0,47 \left(\underline{V}_1 + \underline{V}_2 \right)}$$

$$c. \quad t_p = t_q = 0,47 T_e \quad \text{d'où} \quad t_0 = (1 - 2 \times 0,47) T_e = 0,06 T_e$$

$f_{11} = 1$ pendant $0,94 T_e$
 On appliquera donc : $f_{12} = 1$ pendant $0,47 T_e$
 $f_{11} = 0$ $f_{12} = 0$ pendant $0,06 T_e$

En centrant les motifs, il vient :



Agrégation de sciences physiques

Concours externe

OPTION PHYSIQUE ET ÉLECTRICITÉ APPLIQUÉES

Problème d'électronique, d'électrotechnique et d'automatique ♦ Session : 2001

$$I-1 \quad np = N_c N_v e^{-E_g/kT};$$

$$I-2 \quad n_i = 6,87 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$$

$$E_F - E_C = -0,57 \text{ eV}$$

dessin+mots "conduction" et "valence"

$$I-3 \quad \frac{m_e^*}{m_0} = 1,05$$

$$\frac{m_v^*}{m_0} = 0,578$$

la masse effective des trous est plus faible que celle des électrons dans le silicium non dopé.

I-4 $N_c = 4,14 \cdot 10^{16}$ $N_v = 1,69 \cdot 10^{16}$ $n=p=n_i=0$: il n'y a plus de porteurs libres dans le silicium à cette température.

$$I-5 \quad \sigma = 2,01 \cdot 10^{-6} \text{ (cm.V.s)}^{-1}$$

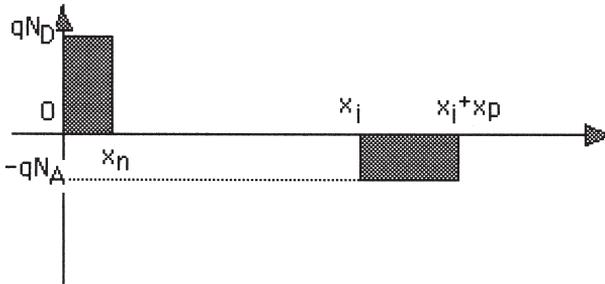
$$I-6 \quad R = \rho \cdot l/S = 1560 \text{ k}\Omega$$

$$I-7 \quad n = N_D \quad p = n_i^2/N_D \quad n = 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad p = 4,72 \quad \sigma = 2,16 \cdot 10^4 \text{ S/m} \quad R = 14,6 \text{ m}\Omega$$

Isolant -> court-circuit

II-1 les porteurs se recombinent à dans la zone proche de la jonction NI. Il ne reste que les charges positives dues aux donneurs ionisés du réseau dans la zone N: $\rho_v = qN_D$. De même coté P la densité de charge est $\rho_p = qN_A$.

II-2 $N_D x_n = N_A x_p$

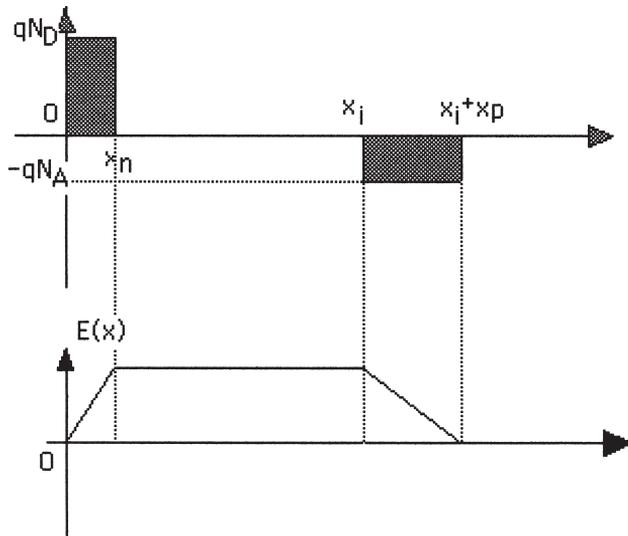


II-3 dans la zone N: $\frac{dE}{dx} = \frac{qN_D}{\epsilon_0 \epsilon_r} \Rightarrow E(x) = \frac{qN_D}{\epsilon_0 \epsilon_r} x$ pour $0 \leq x \leq x_n$

dans la zone I: $\frac{dE}{dx} = 0 \Rightarrow E(x) = \frac{qN_D}{\epsilon_0 \epsilon_r} x_n$ pour $x_n \leq x \leq x_i + x_n$

dans la zone P: $\frac{dE}{dx} = -\frac{qN_A}{\epsilon_0 \epsilon_r} \Rightarrow E(x) = \frac{qN_D}{\epsilon_0 \epsilon_r} x_n - \frac{qN_A}{\epsilon_0 \epsilon_r} (x - x_i - x_n)$ pour $x_i + x_n \leq x \leq x_i + x_p + x_n$

II-4



II-5 $E = -dV/dx \Rightarrow V = -\int E dx$

Pour $x \leq 0$ $V = 0$

Pour $0 \leq x \leq x_n$ $V = -\frac{qN_D}{2\epsilon_0 \epsilon_r} x^2$

Pour $x_n \leq x \leq x_i + x_n$

$$V = -\frac{qN_D}{2\epsilon_0\epsilon_r} x_n^2 - \frac{qN_D}{\epsilon_0\epsilon_r} x_n x$$

Pour $x_i + x_n \leq x \leq x_i + x_n + x_p$

$$V = -\frac{qN_D}{2\epsilon_0\epsilon_r} x_n^2 - \frac{qN_D}{\epsilon_0\epsilon_r} x_n x_i + \frac{qN_A}{2\epsilon_0\epsilon_r} (x - x_n - x_i)^2$$

Pour $x > x_i + x_n + x_p$

$$V = -\frac{qN_D}{2\epsilon_0\epsilon_r} x_n^2 - \frac{qN_D}{\epsilon_0\epsilon_r} x_n x_i + \frac{qN_A}{2\epsilon_0\epsilon_r} x_p^2 = V_D$$

Dessin de V(x) avec E(x)

$$\text{II-6 } V_D = -\frac{qN_D}{2\epsilon_0\epsilon_r} x_n^2 - \frac{qN_D}{\epsilon_0\epsilon_r} x_n x_i + \frac{qN_A}{2\epsilon_0\epsilon_r} x_p^2 = \frac{qN_D}{\epsilon_0\epsilon_r} x_n \left(\frac{x_n}{2} + x_i + \frac{x_p}{2} \right)$$

$$\text{II-7 } V_D = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{n_i^2}{N_D N_A} \right) = -0,95V; \text{ Vd est la hauteur de barrière intrinsèque de la diode.}$$

$$\text{II-8 Comme } N_D x_n = N_A x_p, \text{ il vient } V_D = \frac{qN_D}{2\epsilon_0\epsilon_r} \left(x_n^2 \left(1 + \frac{N_D}{N_A} \right) + 2x_n x_i \right)$$

$$\text{II-9 } V_D \approx \frac{qN_D}{\epsilon_0\epsilon_r} x_n x_i$$

donc $x_n = 11.10^{-10} \text{m}$ et $x_p = 21.10^{-10} \text{m}$

quelques distances inter-atomiques

$$\text{II-10 } E_{\text{moy}} = V_d / x_i = 1,7 \text{ MV.}$$

$$\text{II-11 } C_d = \frac{\epsilon_0\epsilon_r S}{x_i} = 0,27 \text{ pF car } x_n \text{ et } x_p \ll x_i.$$

$$\text{II-12 } I_p = \frac{dq}{dt} = \frac{qP_e \eta}{hf} = 6,37.10^{-8} \text{ A}$$

$$\frac{qV}{kT}$$

II-13 $I_s e^{kT}$ est le courant direct de porteurs majoritaires, $-I_s$ et $-I_p$ sont les courants inverses de minoritaires.

$$I_D = I_s e^{kT} - I_s - I_p.$$

$$\text{III-1 } I_B > I_D / \beta$$

$$\text{III-2 } R_B = 8,4 \text{ k}\Omega; R_C = 36 \Omega; i_D / \beta = 0,2 \text{ mA}$$

III-3 dans le transistor $P_T = 0$; dans R_C $P_{R_{\text{moy}}} = 0,036 \text{ W}$; dans chaque diode $P_{D_{\text{moy}}} = 0,018 \text{ W}$.

$$\text{III-4 } \Omega = 0,38 \text{sr.}$$

$$\text{III-5 } \phi = 57 \text{mW}$$

$$\text{III-6 } E = \frac{3\Phi}{\pi d^2} = 18 \text{mW/sr;}$$

$$\phi_r = E * S_d = 0,18 \mu\text{W},$$

$$I_p = K/d^2 \text{ avec } K = k \frac{3\Phi S_d}{\pi} = 1500$$

III-7 en utilisant 3 photodiodes, on multiplie par 3 le courant disponible.

La tension aux bornes des diodes est nulle ici. $I = -I_p$

$$V_s = 3RI_p = 0,174 \text{V}$$

$$\text{III-8 } I_p = 3,33 \text{nA}, d = \sqrt{\frac{K}{I_p}} = 21,2 \text{m}$$

$$\text{III-9 } I_p + I_D = 0; V = \frac{R1}{R1 + R2} V_s; V_s = \frac{kT}{q} \frac{R1 + R2}{R1} \ln\left(1 + \frac{I_p}{I_s}\right)$$

$$\text{III-10 } I_{p_{\min}} = 3,83 \cdot 10^{-19} \text{A},$$

$$P_r = 1,149 \cdot 10^{-18} \text{W}, N = P_r/hf = 5,1 \text{ photons/s.}$$

C'est le bruit électronique qui va limiter la sensibilité du dispositif.

$$\text{IV-1 } a = 12,5 \text{dB}$$

$$\text{IV-2 } \tau = 100 \text{ns}$$

$$\text{IV-3 } w = hf = 2,97 \cdot 10^{-19} \text{J}; P_r = 0,3 \mu\text{W}$$

$$\text{IV-4 } P_e = 5 \mu\text{W}$$

$$\text{IV-V-1 } i_{2_{\min}} = A \sin(n1/n2) = 77,9^\circ$$

$$\text{IV-V-2 } \text{ON} = \sin(i_0) = \frac{\sqrt{n_2^2 - n_1^2}}{n_0}, i_0 = 28^\circ$$

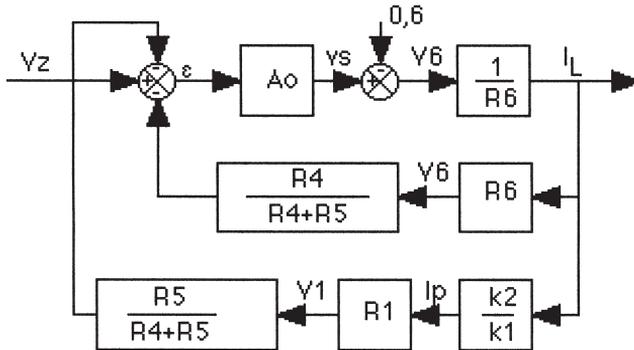
IV-V-3 si $i_0 > 28^\circ$ le rayon lumineux ne sera pas réfléchi à l'interface cœur-gaine. Donc la lumière ne sera pas confinée dans le cœur de la fibre.

En sortie de la fibre le faisceau lumineux aura une largeur angulaire égale à $2i_0$.

$$\text{IV-6-1 si } A2 \text{ fonctionne linéairement, } V_+ = V_-;$$

$$V_z = V_1 \frac{R_5}{R_5 + R_4} + V_6 \frac{R_4}{R_4 + R_5} = V_z = \text{constante: si } V_1 \text{ augmente, } V_6 \text{ diminue, donc } I_L \text{ diminue.}$$

IV-6-2



IV-6-3

$$\frac{I_L}{V_z} = \frac{A_o/R_6}{1 + \frac{A_o k_1 k_2 R_1 R_5}{R_6(R_5 + R_4)} + \frac{A_o R_4}{R_4 + R_5}} = \frac{A_o/R_6}{1 + A_o K}$$

IV-6-4 la fonction de transfert en boucle fermée est de la forme:

$$\frac{I_L}{V_z} = \frac{1}{\frac{R_6}{A_o} + K + \frac{R_6}{A_o}(\tau_1 + \tau_2)p + \frac{R_6}{A_o}\tau_1\tau_2p^2} \text{ avec } K = \frac{R_4}{R_4 + R_5} + k_1 \cdot k_2 \frac{R_5}{R_4 + R_5} \frac{R_1}{R_6}$$

Elle est du 2ème ordre.

IV-6-5 Pour avoir une marge de phase de 45°, il faut que le déphasage soit de -135° pour la fréquence de transition du gain en boucle ouverte du circuit. Les deux fréquences de coupure sont 1kHz et 10MHz, le gain chute entre ces deux fréquences de 80dB. Il faut donc remplir la condition:

$$K A_o \leq 10^4 \quad (\text{si on raisonne sur le diagramme asymptotique})$$

$$K A_o \leq 1,4 \cdot 10^4 \quad (\text{si on raisonne sur le diagramme réel})$$

IV-7 Pour $V_c=5V=V_z$ la diode émet à puissance nominale. Pour $V_c=0V$, la diode est éteinte.

IV-8 $d \leq 1,37\text{mm}$

IV-9 $\Delta f = \frac{1}{2\pi R_L C_L} = 0,16\text{GHz}$

IV-10 $\Delta f_n = 0,25\text{GHz}; i_t = 64,3\text{nA}$

IV-11 $I_q = 17,9\text{nA}; i_n = 66,9\text{nA}; P_r = 0,03\mu\text{W}; I_p = 8,08\text{nA}$

IV-12 $\gamma=35,5\text{dB}$. Cela dépend de l'application visée. En télécommunication elle est un peu faible.

$$V-1 T_B = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{1}{jB} & 1 \end{bmatrix}$$

$$V-2 T_D = \begin{bmatrix} \cos(\beta x) + \frac{Z_c}{B} \sin(\beta x) & jZ_c \sin(\beta x) \\ \frac{2 \cos(\beta x)}{jB} + \frac{Z_c}{jB^2} \sin(\beta x) + \frac{j}{Z_c} \sin(\beta x) & \cos(\beta x) + \frac{Z_c}{B} \sin(\beta x) \end{bmatrix}$$

V-3 on vérifie l'adaptation. On peut aussi avoir $B=\infty$.

V-4 le déphasage est $\phi = -\text{Arg}(-\cos(\beta x) + j\sin(\beta x))$, B et Z_c n'interviennent pas.

V-5 $[T_\lambda]$ correcte

$$Z_c = \frac{Z_0^2}{Z_L}$$

V-6 les deux états d'impédance sont $Z_e = \left\{ \begin{matrix} -j\infty \\ jZ_0^2 C\omega \end{matrix} \right\}$ $B=16,3\Omega$

V-7 $\phi_1 = -\pi + \beta x$ pour ; $\phi_2 = -\beta x$

V-8 $\phi_1 = -33^\circ$; $\phi_2 = -147^\circ$

Agrégation de sciences physiques

Concours interne

COMPOSITION SUR LA PHYSIQUE ET LE TRAITEMENT AUTOMATISÉ DE L'INFORMATION ♦ Session : 2001

Les éléments de correction figurant ci-dessous comporte des approfondissements qui n'étaient pas attendus des candidats.

I. Electrostatique

1. Champ électrique

□ 1.1.

La loi de Coulomb concerne deux charges ponctuelles placées dans le vide.

La charge q_1 est placée en O, origine d'un repère fixe ; la charge q_2 , placée en M, est soumise, d'après la loi de

Coulomb à la force $\vec{F}_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 q_2 \frac{\overline{OM}}{OM^3}$.

Par définition, le champ électrique $\vec{E}(M)$ créé en M par la charge q_1 est tel que $\vec{F}_{12} = q_1 \vec{E}(M)$
Ce champ ne dépend pas de la charge q_2 .

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 \frac{\overline{OM}}{OM^3}$$

Le champ créé par q_1 caractérise l'influence de celle-ci sur l'espace qui l'entoure.

Remarque : Dans un milieu isolant homogène, isotrope et linéaire la force d'interaction est donnée en remplaçant ϵ_0 par $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$. La constante ϵ s'appelle permittivité du milieu et ϵ_r permittivité relative du milieu.

Pour l'air, $\epsilon_r \approx 1,00058$, de sorte que l'électrostatique dans l'air se confond pratiquement avec l'électrostatique du vide.

□ 1.2.

L'expérience conduit à postuler que les interactions électrostatiques ont des effets additifs ce qui constitue le principe de superposition.

La force exercée par un ensemble de n charges q_i placées en P_i sur une charge q placée en M est la somme vectorielle des n forces exercées individuellement par chaque charge.

Le champ $\vec{E}(M)$ est donc la somme des champs créés par les n charges : $\vec{E}(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n q_i \frac{\overline{P_i M}}{(P_i M)^3}$

□ 1.3.

Distribution volumique : un volume élémentaire $d\tau$ contient une charge : $dq(P) = \rho(P) d\tau$

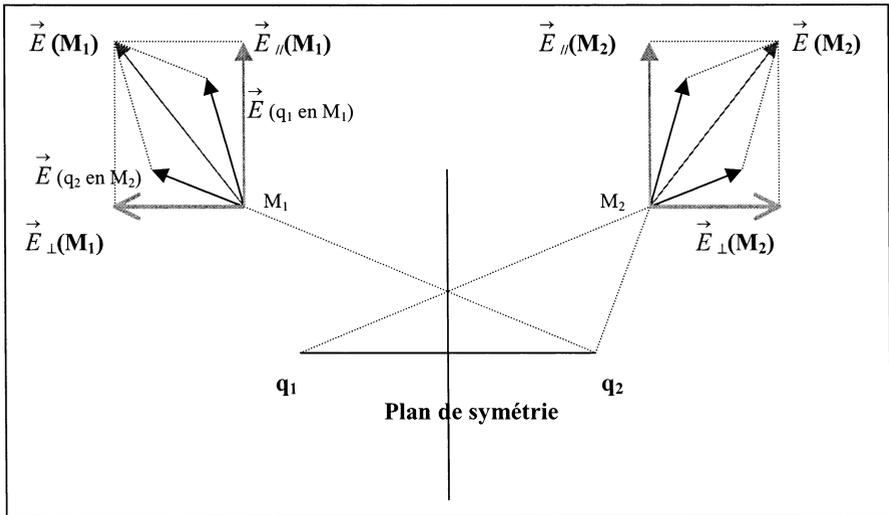
Le champ $\vec{E}(M)$ créé par un volume V est : $\vec{E}(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint_V \rho(P) \frac{\overline{PM}}{PM^3} d\tau(P)$

Distribution surfacique : $dq(P) = \sigma(P) dS$; $\vec{E}(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint_S \sigma(P) \frac{\overline{PM}}{PM^3} dS(P)$

Distribution linéique : $dq(P) = \lambda(P) d\ell$; $\vec{E}(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\square} \lambda(P) \frac{\overline{PM}}{PM^3} d\ell(P)$

Ces expressions ne sont a priori applicables qu'aux distributions d'extension finie, pour assurer la convergence des intégrales du point de vue de la contribution des points éloignés. Cependant, il existe des cas de distributions d'extension infinie pour lesquels ces intégrales convergent.

□ 1.4.



Le problème est invariant par rotation autour de l'axe des charges q_1 et q_2 . Il suffit donc de se placer dans un plan contenant ces charges.

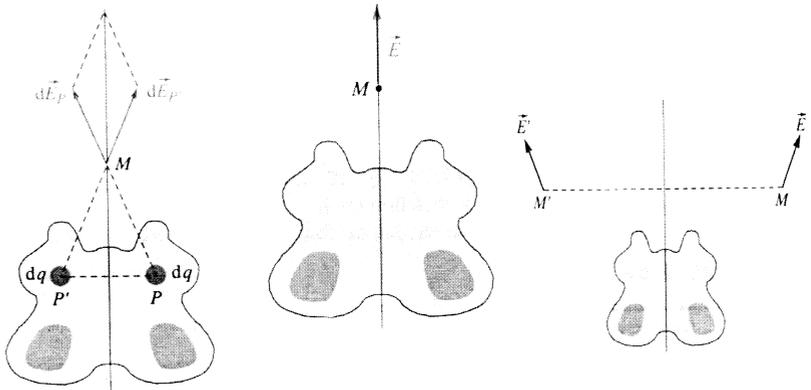
Par addition vectorielle, on montre que les champs $\vec{E}(M_1)$ et $\vec{E}(M_2)$ sont symétriques par rapport au plan de symétrie des charges. Donc :

$$\vec{E}_{\perp}(M_1) = - \vec{E}_{\perp}(M_2) \quad ; \quad \vec{E}_{\parallel}(M_1) = \vec{E}_{\parallel}(M_2)$$

En un point M du plan de symétrie, le champ ne peut pas avoir deux directions donc il est contenu dans le plan :

$$\vec{E}_{\perp}(M \in \text{Plan de symétrie}) = \vec{0} .$$

On peut généraliser à deux distributions volumiques symétriques



La distribution de charges est invariante par une symétrie par rapport au plan miroir.

Si P et P' sont symétriques par rapport à ce plan : $\rho(P) = \rho(P')$

Aux points M et M', symétriques par rapport à un plan miroir d'une distribution de charges, les champs électriques

$\vec{E}(M)$ et $\vec{E}'(M')$ sont symétriques l'un de l'autre.

Sur le plan miroir, le champ électrostatique est parallèle au plan miroir.

2. Potentiel et énergie potentielle.

□ 2.1.

Le travail de la force électrique dans un déplacement élémentaire $\vec{dl}(M)$ est : $\delta W = \vec{F}(q_2) \cdot \vec{dl}$

Or, en coordonnées sphériques : $\vec{dl} = dr \vec{e}_r + r d\theta \vec{e}_\theta + r \sin \theta d\varphi \vec{e}_\varphi$

$$\Rightarrow \delta W = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 \cdot q_2 \frac{\vec{e}_r}{(r)^2} \cdot \vec{dl} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 \cdot q_2 \frac{1}{(r)^2} dr$$

$$W_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 \cdot q_2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) ; \quad W(\infty, r) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 \cdot q_2 \left(\frac{1}{r} \right)$$

□ 2.2.

Par définition $dU = - \delta W$; $U(r_2) - U(r_1) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 \cdot q_2 \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$.

Remarque : $\delta W(\vec{F}) = - \delta W(\text{opérateur})$ dans une transformation réversible où à chaque instant

$$\vec{F}_{\text{elec}} + \vec{F}_{\text{op}} = \vec{0}.$$

$$U(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 q_2 \left(\frac{1}{r} \right) \quad \text{en prenant } U(\infty) = 0 \text{ par convention s'il n'y a pas de charge à l'infini.}$$

$$V_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 \left(\frac{1}{r} \right)$$

□ 2.3.

$$dU = q_1 \cdot dV = - \vec{F} \cdot \vec{dl} = - q_1 \vec{E} \cdot \vec{dl} \quad \text{donc } dV = - \vec{E} \cdot \vec{dl}$$

$$\text{or } dV = \vec{grad} V \cdot \vec{dl} \quad \text{donc } \vec{E} = - \vec{grad} V$$

On peut faire une démonstration :

$$dV = V(x+dx, y+dy, z+dz) - V(x, y, z) = \frac{\partial V}{\partial x} dx + \frac{\partial V}{\partial y} dy + \frac{\partial V}{\partial z} dz$$

$$\vec{dl} = dx \vec{e}_x + dy \vec{e}_y + dz \vec{e}_z \quad ; \quad dV = - \vec{E} \cdot \vec{dl} \quad \text{donc } \vec{E} = - \frac{\partial V}{\partial x} \vec{e}_x + \dots\dots\dots$$

$$d'où : \vec{E} = - \vec{grad} V$$

□ 2.4.

$$\vec{E}(M) = \sum \vec{E}_i(M) = - \sum \vec{grad} V_i = - \vec{grad} V \quad ; \quad V(M) = \sum V_i(M)$$

$$V(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{q_i(P_i)}{P_i M} \quad ; \quad V(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint_V \frac{\rho(P)}{PM} d\tau$$

Cette dernière expression n'est valable que sur un domaine d'extension finie car elle repose sur la convention que le potentiel tend vers zéro lorsqu'on s'éloigne à l'infini. Le volume \mathcal{V} est limité dans l'espace.

□ 2.5.

L'énergie potentielle des trois charges est le travail fourni par un opérateur pour amener les trois charges de l'infini

(sans interaction) dans leur position finale .

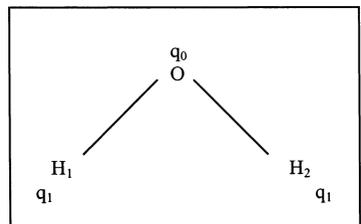
Pour amener la charge q_0 de l'infini, le travail fourni par l'opérateur est nul.

On amène une charge q_1 ; le travail fourni est alors égal à :

$$W_1(\text{opé}) = q_1 V(\text{en } H_1 \text{ par } q_0) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 q_0 \frac{1}{OH}$$

On amène ensuite la seconde charge q_1 :

$$W(\text{opérateur}) = q_1 V(\text{en } H_2 \text{ créé par } q_0) + q_1 V(\text{en } H_2 \text{ créé par } q_1)$$



$$W_2 (\text{opé}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 q_0 \frac{1}{OH} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 q_1 \frac{1}{H_1 H_2}$$

$$\text{Donc } U = W_1 + W_2 = 2 \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 q_0 \frac{1}{OH} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 q_1 \frac{1}{H_1 H_2}$$

On retrouve le résultat connu : $U = \frac{1}{2} \sum_i q_i V_i$ avec V_i potentiel créé en P_i où est placée la charge q_i par

toutes les autres charges .

Application numérique : $OH = 0,1 \text{ nm}$; $H_1 H_2 = 2 \cdot OH \cos 52^\circ$

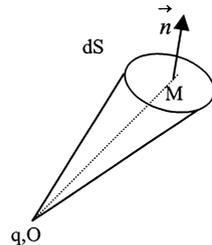
$U = -8,51 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ou $-5,3 \text{ eV}$ soit $-512 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3. Flux du vecteur champ à travers une surface

□ 3.1.

$$d\phi = \vec{E} \cdot \vec{n} \, dS$$

$$d\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q \frac{\overline{OM} \cdot \vec{n} \, dS}{OM^3} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} d\Omega$$



$d\Omega$ est l'angle solide élémentaire, compté algébriquement , sous lequel de O on voit la surface dS orientée.

Si la charge appartient au volume délimité par la surface fermée : $\iint_S d\Omega = 4\pi$

Si la charge est extérieure au volume délimitée par la surface : $\iint_S d\Omega = 0$

□ 3.2.

On peut généraliser à n charges .

Considérons une surface fermée convenablement choisie et prise dans une distribution de charge q_i .

Cette surface partage l'espace en deux régions : l'intérieur et l'extérieur .

$$\vec{E} (M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\text{intérieur}} \frac{q_i \overline{P_i M}}{P_i M^3} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\text{extérieur}} \frac{q_j \overline{P_j M}}{P_j M^3}$$

$$\phi (\vec{E} \text{ sur } S) = \sum \phi_i + \sum \phi_j = \sum \phi_i = \sum_i \frac{q(\text{intérieure})}{\epsilon_0}$$

On généralise facilement à une distribution de charges quelconques placées dans le vide :

Le flux sortant du champ d'une distribution \mathcal{V} de charges électriques à travers une surface fermée est égal à la charge située à l'intérieur de S divisée par ϵ_0 .

$$\Phi = \oiint_S \vec{E} \cdot \vec{n} dS = \frac{Q_{\text{int}}}{\epsilon_0} ; \vec{n} \text{ est orienté de l'intérieur vers l'extérieur du volume délimité par la surface } S .$$

4.Applications

□ 4.1.

Le volume de la sphère (la boule) est à répartition de charge à symétrie sphérique de centre O ; le champ est de la

$$\text{forme : } \vec{E}(M) = E(r) \vec{e}_r .$$

On peut aussi invoquer les symétries : tous les plans diamétraux passant par M sont plans de symétrie ; OM est leur intersection ; $\vec{E}(M)$ est porté par \overline{OM} .

$$r < R \quad E(r) \cdot 4 \pi r^2 = 4/3 \pi \rho r^3 / \epsilon_0 \quad E(r) = \frac{\rho r}{3 \epsilon_0}$$

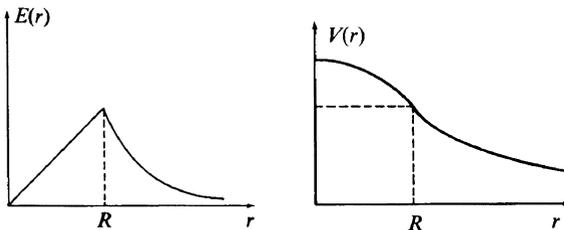
$$r > R \quad E(r) \cdot 4 \pi r^2 = 4/3 \pi \rho R^3 / \epsilon_0 \quad E(r) = \frac{\rho R^3}{3 \epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q}{r^2}$$

□ 4.2.

En coordonnées sphériques ; $E = - \frac{\partial V}{\partial r}$. Par convention $V(\infty) = 0$; pour $r = R$, le potentiel est continu (de façon générale, le potentiel est continu à la traversée d'une distribution surfacique de charges finies).

$$r > R : V(M) - V(\infty) = V(M) = - \int_{\infty}^R E \cdot dr = \frac{\rho R^3}{3 \epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

$$r < R : V(M) - V(R) = \frac{\rho}{6\epsilon_0} (R^2 - r^2) \quad V(M) = \frac{\rho R^2}{2\epsilon_0} - \frac{\rho r^2}{6\epsilon_0}$$



Graphe $E(r)$: pour $r = R$; $E(R) = \rho R / 3 \epsilon_0$; pente $\rho R / 3 \epsilon_0$ à gauche et $-2 \rho R / 3 \epsilon_0$ à droite .

Graphe $V(r)$: la courbe $V(r)$ présente un point d'inflexion pour $r = R$; $V(R) = \rho R^2 / 3 \epsilon_0$

□ 4.3. Energie potentielle

On construit la sphère par couches successives .

Soit une sphère de rayon r chargée en volume avec une densité ρ uniforme : $V(r' > r) = \rho r^2 / 3 \epsilon_0$.

De l'infini, apportons sur cette sphère une couche d'épaisseur dr et de charge $dq = \rho . 4 \pi r^2 dr$.

L'opérateur fournit un travail $\delta W = V(r) . dq$

Pour constituer la sphère de rayon R , l'opérateur fournit le travail :

$$W(\text{op}) = U = \int_0^R \frac{\rho^2 4\pi r^4}{3\epsilon_0} . dr = \frac{\rho^2 4\pi R^5}{15\epsilon_0} = \frac{3Q^2}{5\epsilon_0 R}$$

Le calcul de cette énergie peut être conduit différemment, mais hors du cadre de l'énoncé, en utilisant les expressions :

$$U = \iiint_V \frac{1}{2} \rho V(r) . dr \quad \text{ou} \quad U = \iiint_{\text{espace}} \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 d\tau$$

□ 4.4. Sphère creuse

On superpose les champs créés par deux sphères chargées + ρ (centre O ; rayon R) et - ρ (centre O' ; rayon R') :

$$\vec{E}(M) = \frac{\rho}{3\epsilon_0} \overrightarrow{OM} - \frac{\rho}{3\epsilon_0} \overrightarrow{O'M} = \frac{\rho}{3\epsilon_0} \overrightarrow{OO'}$$

Le champ à l'intérieur de la cavité est uniforme .

5. Le dipôle électrique

□ 5.1

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

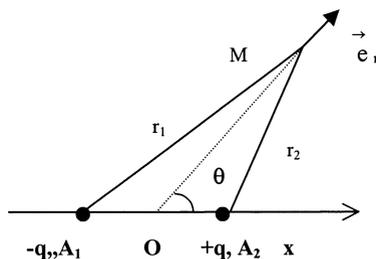
$$r_1^2 = r^2 + a^2 + 2a.r \cos \theta \quad ; \quad r_2^2 = r^2 + a^2 - 2a.r \cos \theta$$

Au premier ordre :

$$\frac{1}{r_1} = \frac{1}{r} \left(1 - \frac{a}{r} \cos \theta \right) \quad \text{et} \quad \frac{1}{r_2} = \frac{1}{r} \left(1 + \frac{a}{r} \cos \theta \right)$$

$$V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{2a \cos \theta}{r^2}$$

$$\text{On pose } \pi = 2aq \vec{e}_x \quad ; \quad V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{r^3}$$



□ 5.2

$$\vec{E} = - \text{grad } V \quad ; \quad E_r = - \frac{\partial V}{\partial r} \quad ; \quad E_\theta = - \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} \quad E_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2p \cos \theta}{r^3} \quad ; \quad E_\theta = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p \sin \theta}{r^3}$$

On peut écrire aussi pour un dipôle placé en P : $\vec{E} (M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3(\vec{p} \cdot \overline{PM})\overline{PM}}{PM^5} - \frac{\vec{p}}{PM^3} \right]$

□ 5.3.

Les équipotentielles sont données par :

$$p \cos \theta / r^2 = \text{cte} \quad \text{soit} \quad r^2 = r_0^2 \cdot \cos \theta$$

L'équipotentielle $V = 0$ est le plan médiateur de A_1A_2 .

Les lignes de champ sont définies par \vec{E}

parallèle à $d\vec{l}$.

Compte tenu de la symétrie, on se place en coordonnées polaires.

$$d\vec{l} = dr \vec{e}_r + r d\theta \vec{e}_\theta \quad ; \quad \vec{E} \wedge d\vec{l} = 0$$

$$d\vec{l} = \vec{0}$$

$$dr / E_r = r d\theta / E_\theta \quad \text{soit} \quad dr/r = 2 \cotan \theta d\theta$$

$$\cotan \theta d\theta$$

$$\ln r = \ln \sin^2 \theta + \text{cte} \quad \text{soit} \quad r = r_0 \sin^2 \theta.$$

Remarquons que les lignes de champ semblent revenir sur elle-mêmes au voisinage de O : une ligne de champ ne peut être fermée sur elle-même. Mais il faut souligner qu'au voisinage de O, les calculs ne sont plus valables car a/r n'est plus un infiniment petit.

6. Molécule polaire

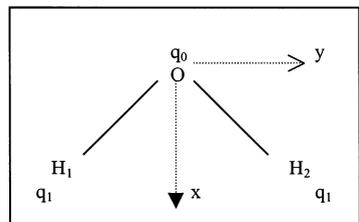
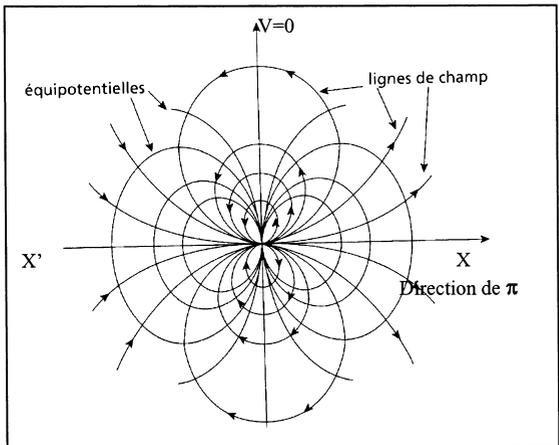
□ 6.1.

Soit O' un autre point origine

$$\pi = q_i \sum_i q_i \overline{OM} = \sum_i q_i (\overline{OO'} + \overline{O'M}) \quad \text{or} \quad \sum_i q_i = 0$$

$$\text{donc} \quad \pi = \sum_i q_i \overline{O'M}$$

Le moment dipolaire ne dépend donc pas de l'origine O choisie pour le définir.



$$\pi = 4qa \cos \alpha/2 \vec{e}_x \quad ; \quad p = 6,23 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

□ 6.2.1.

$$\vec{F} = q_0 \vec{E}(\vec{r}) + q_1(H_1) \vec{E}(\vec{r} + \vec{r}_1) + q_1(H_2) \vec{E}(\vec{r} + \vec{r}_2)$$

□ 6.2.2.

On se propose de redémontrer que $\vec{F} = (\pi \cdot \vec{grad}) \vec{E}$ (O)

$$F_x = q_0 E_x(x,y,z) + q_1 E_x(x + \Delta x_1, y + \Delta y_1, z + \Delta z_1) + q_1 E_x(x + \Delta x_2, y + \Delta y_2, z + \Delta z_2)$$

$$\text{Or : } E_x(x + \Delta x_1, y + \Delta y_1, z + \Delta z_1) \approx E_x(x, y, z) + \Delta x_1 \frac{\partial E_x}{\partial x} + \Delta y_1 \frac{\partial E_x}{\partial y} + \Delta z_1 \frac{\partial E_x}{\partial z}$$

Avec $q_0 E_x(x,y,z) + 2 q_1 E_x(x,y,z) = 0$ il vient :

$$F_x = (q_1 \Delta x_1 + q_1 \Delta x_2) \frac{\partial E_x}{\partial x} + (q_1 \Delta y_1 + q_1 \Delta y_2) \frac{\partial E_x}{\partial y} + (q_1 \Delta z_1 + q_1 \Delta z_2) \frac{\partial E_x}{\partial z}$$

$$\text{Or } \pi = q_1 (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \quad ; \quad p_x = (q_1 \Delta x_1 + q_1 \Delta x_2) \quad ; \quad p_y = (q_1 \Delta y_1 + q_1 \Delta y_2) \quad ; \quad p_z = (q_1 \Delta z_1 + q_1 \Delta z_2)$$

$$\text{Donc } F_x = (\pi \cdot \vec{grad}) E_x$$

□ 6.2.3.

Il en est de même pour les deux autres composantes :

$$F_y = (\pi \cdot \vec{grad}) E_y \quad ; \quad F_z = (\pi \cdot \vec{grad}) E_z$$

$$\text{Donc } \vec{F} = (\pi \cdot \vec{grad}) \vec{E} \quad ; \quad F_x = p_x \cdot \frac{\partial E_x}{\partial x} + p_y \frac{\partial E_x}{\partial y} + p_z \cdot \frac{\partial E_x}{\partial z}$$

$$\vec{rot} \vec{E} = \vec{0} \quad \text{donc} \quad \frac{\partial E_x}{\partial y} = \frac{\partial E_y}{\partial x}$$

$$F_x = p_x \cdot \frac{\partial E_x}{\partial x} + p_y \frac{\partial E_y}{\partial x} + p_z \cdot \frac{\partial E_z}{\partial x} = \frac{\partial(\vec{p} \cdot \vec{E})}{\partial x} \quad \text{car } p_x, p_y \text{ et } p_z \text{ sont indépendants de } x, y, z .$$

$$\vec{F} = \vec{grad} (\vec{p} \cdot \vec{E})$$

L'énergie potentielle du dipôle est donc d'après : $\vec{F} = - \vec{grad} U \quad ; \quad U = - \vec{p} \cdot \vec{E}$

Remarquons aussi que le dipôle est soumis à un moment : $\vec{M}_M = \vec{p} \wedge \vec{E}(M)$

Le dipôle soumis à cette seule action mécanique (\vec{F} ; $\vec{M}_M = \vec{p} \wedge \vec{E}(M)$) s'oriente dans le champ électrique

de façon que π soit parallèle à \vec{E} et se déplace dans le sens et la direction définies par le gradient de U.

En un point M : $\theta = (\pi, \vec{E})$, $U = -p.E \cos \theta$

$\theta = 0$ équilibre stable ; minimum de l'énergie potentielle $U = -p.E$

$\theta = \pi$ équilibre instable : $U = p.E$

□ **6.3.1.**

$$U = -\frac{p^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2)$$

□ **6.3.2.**

$$\text{Pour } \theta_1 \text{ fixé : } \frac{\partial U}{\partial \theta_2} = 0 \quad \tan \theta_2 = \frac{1}{2} \tan \theta_1 \quad \frac{\partial U}{\partial \theta_1} = 0 \quad \tan \theta_1 = \frac{1}{2} \tan \theta_2$$

$$\theta_1 = 0 ; \theta_2 = 0$$

$$\theta_1 = \pi/4 ; \theta_2 = 0,46 \text{ rad} = 26,6^\circ$$

$$\theta_1 = \pi/2 ; \theta_2 = 90^\circ$$

□ **6.3.3.**

$$\text{Cette énergie est minimale pour } \frac{\partial U}{\partial \theta_1} = -3K \cos \theta_1 \sin \theta_{2c} = 0$$

$$\theta_1 = \pi/2 \text{ et } \theta_{2c} = \pi/2 \quad U = -p^2 / (4 \pi \epsilon_0 r^3) \quad \text{ou} \quad \theta_{2c} = 0 \text{ et } \theta_1 = 0 \quad U = -2p^2 / (4 \pi \epsilon_0 r^3)$$

Donc le minimum est pour $\theta_{2c} = 0$ et $\theta_1 = 0$.

$$\vec{F} \text{ (exercée sur } \pi_2 \text{ par } \pi_1) = -\frac{\partial U}{\partial r} \vec{e}_r = -\frac{6p^2}{4\pi\epsilon_0 r^4} \vec{e}_r ; \vec{e}_r \text{ direction de } \overline{O_1 O_2}$$

□ **6.3.4.**

$$p = 6,23 \cdot 10^{-30} \text{ Cm} ; U = -2,59 \cdot 10^{-20} \text{ J} = -0,161 \text{ eV} = -115,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Bibliographie :

H prépas Electromagnétisme première année MPSI-PCSI (Hachette)
 Electromagnétisme Pérez (Masson)
 Electromagnétisme première année Gié/Sarmant (Tec-Doc Lavoisier)
 Electricité Bruhat (Masson)

II. Electromagnétisme

1. Equations de Maxwell

□ 1.1.

Dans le cas général, le milieu conducteur contient plusieurs types de porteurs (électrons, trous, ions ...). On définit pour les porteurs de type i et de charge q_i , une vitesse moyenne ou vitesse d'ensemble \mathbf{v}_i et une densité volumique n_i . La contribution de ces porteurs à la densité de courant volumique \vec{j} est alors $n_i \cdot q_i \cdot \mathbf{v}_i$. Le courant volumique total s'obtient par sommation sur les différents types de porteurs :

$$\vec{j} = \sum n_i \cdot q_i \cdot \mathbf{v}_i$$

Dans le cas d'un seul type de porteurs (cas des métaux, par exemple), on peut écrire, en introduisant la densité volumique de charges mobiles $\rho_m = nq$:

$$\vec{j} = \rho_m \mathbf{v}$$

L'intensité du courant électrique traversant une surface S est égale au flux du vecteur densité de courants volumiques à travers cette surface :

$$I(S, t) = \iint_S \overline{j(M, t) \cdot \vec{n}} dS$$

□ 1.2.

Le théorème de Gauss sous forme intégrale s'écrit :

$$\oiint_S \vec{E} \cdot \vec{n} dS = \frac{\sum q_i}{\epsilon_0} \quad \text{soit} \quad \iiint_V \operatorname{div} \vec{E} d\tau = \frac{1}{\epsilon_0} \iiint_V \rho d\tau.$$

Cette relation étant vraie pour tout V alors : $\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$

□ 1.3.

Soit un volume V contenant une densité de charges totale ρ (attention $\rho \neq \rho_{\text{mobile}}$)

$$Q(V, t) = \iiint_V \rho(M, t) d\tau$$

Le courant I sortant de la surface S délimitant le volume V est tel que $I = -\frac{dQ(V, t)}{dt} = \oiint_S \vec{j} \cdot \vec{n} dS$

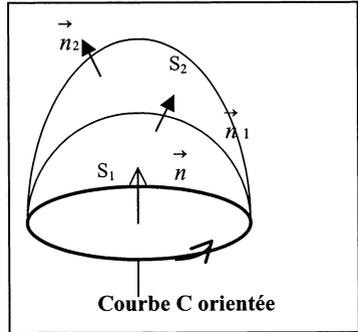
Or $\frac{dQ(V, t)}{dt} = \iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau$ d'où l'équation locale $\operatorname{div} \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$

□ 1.4.

La conservation du flux s'écrit : le flux de \vec{B} à travers toute surface S_1 s'appuyant sur une courbe C est le même ; les surfaces sont orientées (règle du tire-bouchon) compatiblement par un sens défini sur C .

$$\iint_{S_1} \vec{B} \cdot \vec{n}_1 dS = \iint_{S_2} \vec{B} \cdot \vec{n}_2 dS = cte$$

Or :



$$\iiint_V \text{div} \vec{B} d\tau = \iint_S \vec{B} \cdot \vec{n} dS = 0 \text{ avec } \vec{n} \text{ orientée de l'intérieur vers l'extérieur.}$$

$$\Rightarrow \iint_S \vec{B} \cdot \vec{n} dS = \iint_{S_2} \vec{B} \cdot \vec{n}_2 dS - \iint_{S_1} \vec{B} \cdot \vec{n}_1 dS = 0$$

□ 1.5.

Dans l'approximation quasi-stationnaire, le théorème d'Ampère s'applique.

La circulation du champ magnétique \vec{B} sur une courbe C est égale au flux de la densité de courant \vec{j} à travers une surface S s'appuyant sur C , multiplié par μ_0 .

$$\oint_C \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 I = \mu_0 \iint_{S(C)} \vec{j} \cdot \vec{n} dS \Rightarrow \iint_{S(C)} \text{rot} \vec{B} \cdot \vec{n} dS = \mu_0 \iint_{S(C)} \vec{j} \cdot \vec{n} dS$$

Cette relation étant vérifiée pour toute courbe C et toute surface $S(C)$, on en déduit l'équation de Maxwell-Ampère : $\text{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$.

□ 1.6.

Loi de Faraday, en régime variable pour un circuit fixe (cas de Neumann) :

$$e = \oint_C \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{d}{dt} \left(\iint_{S(C)} \vec{B} \cdot \vec{n} dS \right)$$

$$\text{soit } \iint_{S(C)} \text{rot} \vec{E} \cdot \vec{n} dS = -\iint_{S(C)} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot \vec{n} dS \text{ soit } \text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

□ 1.7. Prenons la divergence de l'équation de Maxwell-Ampère : $\text{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$.

$$\text{div} (\text{rot} \vec{B}) = \mu_0 \text{div} (\vec{j}). \text{ Or } \text{div} (\text{rot} \vec{B}) = 0 \text{ donc } \text{div} \vec{j} = 0.$$

Ce résultat est incompatible en régime variable avec la conservation de la charge : $\text{div} \vec{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}$

Si on admet l'équation de conservation de la charge et l'équation de Maxwell-Gauss ($\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$) alors :

$$\operatorname{div} \vec{j} + \frac{\partial \varepsilon_0 \operatorname{div} \vec{E}}{\partial t} = \operatorname{div} \left(\vec{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) = 0 ;$$

$$\vec{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \text{ est donc le champ d'un rotationnel : } \operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \left(\vec{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right)$$

□ **2.1.** Courant de conduction : $\vec{j} = n [q_+ \vec{v}_+ + q_- \vec{v}_-]$

□ **2.2.**

Du fait de l'agitation thermique, on peut admettre que, malgré les interactions, l'orientation des dipôles est aléatoire dans un volume macroscopique : la valeur moyenne du moment dipolaire \vec{P} est donc nulle.

$$d \vec{P} = n \langle d \pi \rangle = n [q_+ \vec{dl}_+ + q_- \vec{dl}_-] \quad \text{d'où} \quad \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = n (q_+ \vec{v}_+ + q_- \vec{v}_-) = \vec{j}_{\text{pol}}$$

Les vitesses sont des vitesses moyennes des centres + et - des charges.

3. Equations de Maxwell

□ **3.1.**

$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} . \text{ Le milieu est neutre : } \rho = 0 \text{ donc } \operatorname{div} \vec{E} = 0 .$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0$$

$$\operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \left(\vec{j}_{\text{pol}} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) = \mu_0 \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) = \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

$$\operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

□ **3.2.**

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{E} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{E} - \Delta \vec{E} \quad \text{d'où, avec } \operatorname{div} \vec{E} = 0 : \quad \Delta \vec{E} - \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0}$$

$$\text{De même pour } \vec{B} : \Delta \vec{B} - \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = \vec{0} .$$

4. Propagation des ondes électromagnétiques dans l'eau

□ **4.1.**

On utilise le formalisme associé aux ondes planes monochromatiques : $\vec{\nabla} = i \vec{k} ; \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow -i \omega$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = i \vec{k} \wedge \vec{E} ; \quad - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = i \omega \vec{B} ; \quad \vec{B} = \frac{\vec{k}}{\omega} \wedge \vec{E} \text{ soit } \vec{B} = \frac{k}{\omega} E \vec{e}_y$$

□ **4.2.**

L'équation de dispersion s'écrit en vérifiant l'équation de propagation de \vec{E} .

$$-k^2 \vec{E} = -\mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r \omega^2 \vec{E} \quad k^2 = \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r \omega^2 = \varepsilon_r \frac{\omega^2}{c^2}$$

Si ε_r est réel alors $V_\varphi = \frac{\omega}{k}$; $V_\varphi = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r}}$ d'où $n = \sqrt{\varepsilon_r}$

A.N :

$\varepsilon_r = 1,8$; $V_\varphi = 2,24 \cdot 10^5 \text{ kms}^{-1}$; $n = 1,34$; $\lambda = 470 \text{ nm}$ (domaine des ondes lumineuses) .
 $\varepsilon_r = 81$; $V_\varphi = 3,33 \cdot 10^5 \text{ kms}^{-1}$; $n = 9$; $\lambda = 18,8 \text{ km}$ (domaine des ondes hertziennes) .

□ 4.3.

Milieu absorbant :

$$\vec{E} = E_0 \vec{e}_x \exp(-k''z) \exp(i(k'z - \omega t)) \quad \vec{E} = E_0 \vec{e}_x \exp(-k''z) \cos(k'z - \omega t)$$

$$\vec{B} = E_0 \vec{e}_y \frac{(k' + ik'')}{\omega} \exp(-k''z) \exp(i(k'z - \omega t))$$

soit $\vec{B} = E_0 \vec{e}_y \exp(-k''z) [(k'/\omega) \cos(k'z - \omega t) - (k''/\omega) \sin(k'z - \omega t)]$

□ 4.4.

Le vecteur de Poynting est défini par : $\vec{\Pi} = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0}$ avec les champs écrits en valeur réelle.

La valeur moyenne peut être calculée directement avec les expressions complexes :

$$\langle \vec{\Pi} \rangle = \frac{1}{2} \text{Réelle} \left(\frac{\vec{E} \wedge \vec{B}^*}{\mu_0} \right)$$

soit $\langle \vec{\Pi} \rangle = \frac{E_0^2 k'}{2\mu_0 \omega} \exp(-2k''z) \vec{e}_z$

On peut définir une longueur de pénétration par $\delta = 1/2 k''$.

A.N : $\delta = 5 \text{ mm}$

La puissance de l'onde décroît très vite avec la profondeur de l'eau ; la communication par onde électromagnétique avec un sous-marin en plongée est pratiquement impossible.

Bibliographie

Hprépas Electromagnétisme Première année et Deuxième année
 Electromagnétisme TEC-DOC (Gié-Sarmant)
 Electromagnétisme Première année JP Faroux/J .Renault Dunod
 Electromagnétisme Paul Roux Ellipses
 Electromagnétisme A.Maruani/D.Roux Masson
 Electromagnétisme D.Mauras Puf

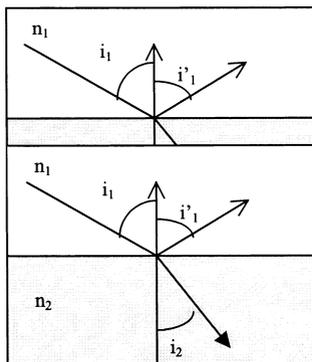
III. Optique

□ 1.1.

Première loi : Le rayon réfracté, le rayon incident et la normale au dioptre sont dans un même plan (plan d'incidence).

Deuxième loi : $n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$

Remarquons qu'il y a aussi réflexion partielle.



□ 1.2.

L'indice d'un milieu est le rapport de la vitesse c de la lumière dans le vide à la vitesse v de la lumière dans ce milieu, pour une onde de

fréquence donnée : $n = \frac{c}{v}$

□ 1.3.

$$\lambda = v \cdot T = v/\nu \quad \lambda_{\text{vide}} = 450 \text{ nm} \quad \lambda_{\text{eau}} = c/n \cdot v = 337 \text{ nm}$$

□ 1.4.

Lorsque la lumière passe d'un milieu plus réfringent vers un milieu moins réfringent, il existe un angle limite ;

si $n_1 > n_2$ alors $i_2 > i_1$; l'angle limite $i_1 = \ell$ correspond à $i_2 = \frac{\pi}{2} \Rightarrow \sin \ell = n_2/n_1$

Dans le cas du passage de l'eau à l'air : $\ell = 48,5^\circ$

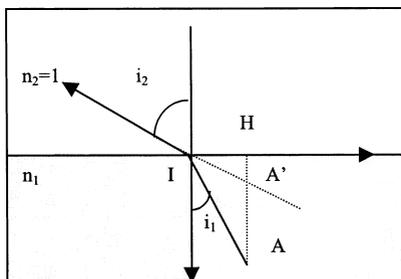
Pour $i_1 > \ell$, il y a réflexion totale.

□ 1.5.

L'objet est en $A(x,y)$. Le rayon AH , normal à la surface du dioptre, n'est pas dévié. Soit $A'(x',y')$ l'intersection des deux rayons émergents issus de A après réfraction respectivement en I et H :

$$\tan i_1 = x/y ; \quad \tan i_2 = x'/y'$$

$$\Rightarrow \frac{y'}{y} = \frac{\tan i_1}{\tan i_2} = \frac{1}{n_1} \frac{\cos i_2}{\cos i_1}$$



Il y a stigmatisme rigoureux pour le couple de points (A, A') si tous les rayons émergents (ou leurs prolongements) provenant de A passent par le point A' .

Pour le dioptre l'ordonnée y' de A' dépend de i_1 donc il n'y a pas stigmatisme rigoureux.

Pour des petits angles i_1 et i_2 alors : $y'/y = 1/n_1$ car $\cos i_1 \approx 1 \approx \cos i_2$.

La position de A' ne dépend plus de i_1 donc du rayon issu de A : il y a stigmatisme approché pour un observateur regardant normalement à la surface du dioptre.

L'image est déformée si un objet de taille conséquente est situé dans l'eau car selon l'angle d'observation l'image A' de chaque point de l'objet dépend de l'angle d'observation.

□ 1.6

Le plongeur observe à travers son masque ; ses yeux sont dans l'air (milieu $n_2 = 1$). On néglige l'influence du masque (lame à faces parallèles d'épaisseur négligeable) donc $y'/y = 1/n$.

$$y' = 0,75 \text{ m.}$$

L'image du poisson est rapprochée ; elle est vue sous un plus grand angle : le poisson semble plus gros !!!

2. L'eau, le soleil et la dispersion

2.1. Phénomène élémentaire

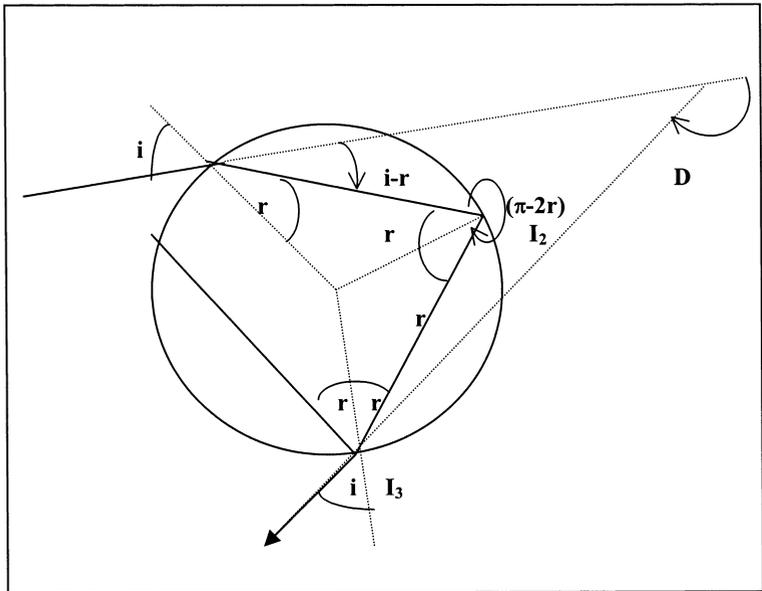
□ 2.1.1.

A l'entrée comme à la sortie la déviation est : $D_{\text{refr}} = i - r$

A chaque réflexion : $D_{\text{reflexion}} = \pi - 2r$

donc pour une seule réflexion : $D = 2(i - r) + \pi - 2r = \pi + 2i - 4r$

Ce n'est pas le D indiqué dans l'énoncé qui n'est pas orienté.



□ 2.1.2.

Si il y a p réflexions alors :

$$D_p = 2(i - r) + p(\pi - 2r) = p\pi - 2(p + 1)r + 2i$$

□ 2.1.3. Déviation minimale : $\frac{dD_p}{di} = 2 \left[1 - (p + 1) \frac{dr}{di} \right] = 0$; $\cos i \, di = n \cos r \, dr$

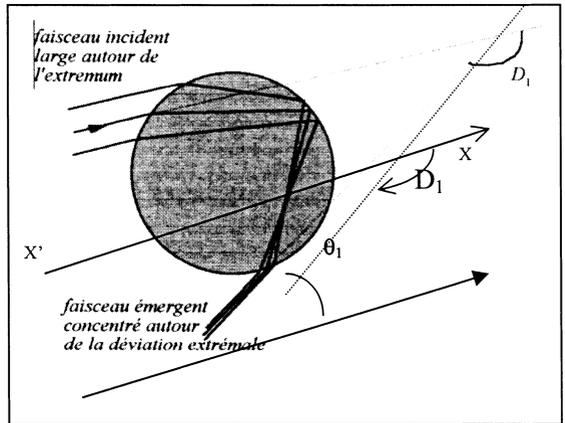
Soit $\frac{di}{dr} = \frac{n \cos r_0}{\cos i_0} = p + 1$

On obtient avec $\sin i_0 = n \sin r_0$:

$$\sin i_0 = \left[\frac{(p+1)^2 - n^2}{(p+1)^2 - 1} \right]^{\frac{1}{2}}$$

ce terme est inférieur à 1 si $p > n-1 = 0,33$
 Il y aura extremum de déviation dès une première réflexion.

p	i ₀	r ₀	D _{mi}
1	59,29°	40,09°	138,22°
2	71,78°	45,35°	231,46°
3	76,80°	46,83°	318,96°



□ 2.1.4.

Si la sphère est éclairée par un faisceau parallèle large, toutes les valeurs de i seront réalisées ; tous les rayons voisins de celui de la déviation extrême auront au second ordre près la même déviation et correspondront donc à une accumulation de lumière dans la direction faisant un angle D_{min} avec le faisceau incident. L'axe $X'X$ est parallèle aux rayons incidents.

Tous les rayons d'incidence i_0 font à la sortie avec l'axe $x'x$ un angle $\varphi = \pi - D$: ils émergent donc de la sphère sur un cône de demi-angle au sommet θ .

$p = 1 ; \theta_1 = 41,78^\circ \quad p = 2 ; \theta_2 = 51,46^\circ \quad p = 3 ; \theta_3 = 41,04^\circ$

Sur les murs et le plafond, on observe des arcs continus : 2 arcs côté source et un arc ($p=3$) à l'opposé de la source.

L'intensité décroît en fonction de p car à chaque réflexion une partie de l'énergie lumineuse est réfractée.

□ 2.2.1.

Les rayons du Soleil sont tous parallèles et de même inclinaison par rapport au sol.

Considérons les rayons jaunes, correspondant au milieu du spectre ; on admet que le calcul a été fait pour cette longueur d'onde moyenne.

Chaque goutte renvoie des rayons, avec accumulation de lumière, répartis sur un cône de révolution d'axe $X'OX$ (figure2) et de demi-axe θ_1 ou θ_2 pour les deux premières déviations.

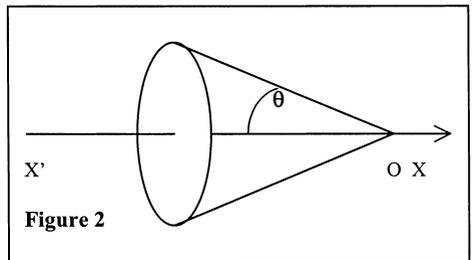


Figure 2

□ 2.2.2.

L'observateur placé en O observera les rayons jaunes réfléchis par toutes les gouttes situées sur un cône de révolution d'axe S'OS (figure 3).

Il verra donc un arc de cercle jaune de rayon angulaire (voir question précédente) $\theta_1 \approx 42^\circ$ et un autre cercle de rayon angulaire $\theta_2 = 51,5^\circ$ dans la partie du ciel opposée au Soleil.

L'arc est centré sur une ligne joignant S à l'observateur et ne sera visible que si la hauteur α du Soleil au-dessus de l'horizon est inférieure à 42° pour le premier arc.

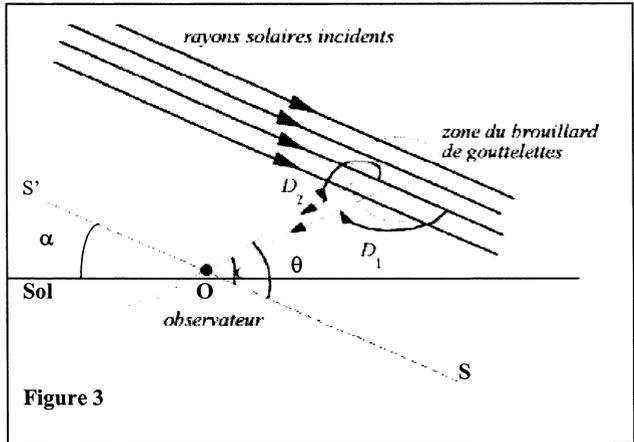
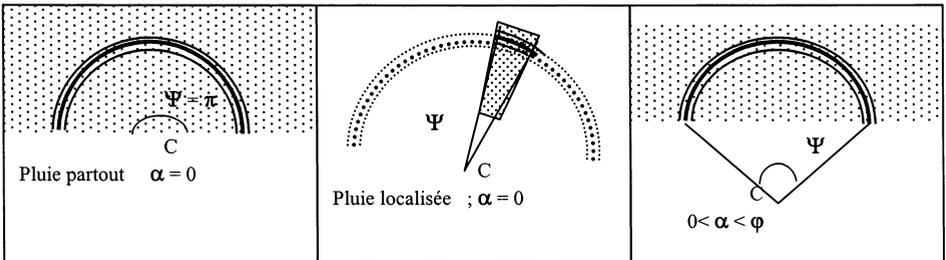


Figure 3

Cet arc n'est visible ni de biais ni de profil ; il apparaît toujours circulaire et de même diamètre apparent ; il n'y a pas de petits ni de grands arcs-en-ciel c'est à dire de petits ou de grands rayons angulaires. Par contre l'étendue de l'arc mesurée par son angle au centre Ψ est liée à la présence ou l'absence de gouttes de pluie ; cet angle est lié à α hauteur du Soleil.

L'intensité lumineuse augmente avec la densité des gouttes de pluie.



Le point culminant de l'arc a pour hauteur : $\beta = \theta - \alpha$ soit $\beta_1 = 26,78^\circ$ pour le premier arc et $\beta_2 = 36,46^\circ$ pour le second arc.

Si $\alpha \rightarrow 0$ (coucher du Soleil), l'arc tend vers la demi-circonférence ; par contre si le Soleil est trop haut pas d'arc possible.

En résumé ciel d'orage à l'Est ; nimbus avec pluie violente et dense , Soleil à l'Ouest pas trop haut sur l'horizon.

□ 2.2.3.

A chaque réflexion dans les gouttelettes, l'intensité diminue ; le contraste est meilleur si l'arc est bas sur l'horizon, le ciel étant moins lumineux. Le premier arc est beaucoup plus lumineux que le second.

Le troisième arc serait plus haut dans le ciel moins intense et avec peu de contraste.

2.3. Dispersion

□ 2.3.1

$$dD_p = 2 \, di - 2(p+1) \, dr \quad \text{sini} = n \cdot \text{sin}r \rightarrow \text{cotan } i \cdot di = \text{cotan } r \cdot dr + \frac{dn}{n}$$

$$\text{Par élimination de } dr : dD_p = 2 \left[1 - (p+1) \frac{\tan r}{\tan i} \right] di + 2(p+1) \tan r \cdot \frac{dn}{n}$$

$$\text{Or, au minimum de déviation } \left(\frac{\partial D_p}{\partial i} \right)_n = 0 \quad \text{donc } 1 - (p+1) \frac{\tan r}{\tan i} = 0$$

$$\frac{dD_{pm}}{dn} = 2(p+1) \frac{\tan r}{n} = \frac{2}{n} \tan i \quad ; \quad \frac{dD_{pm}}{dn} = \frac{2}{n} \left(\frac{(p+1)^2 - 1}{n^2 - 1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

□ 2.3.2

$$p=1 \quad \Delta D / \Delta n = 2,52 \quad ; \quad r_0 = 40,09^\circ \quad \Delta D_{1m} = 1,44^\circ$$

$$p=2 \quad \Delta D / \Delta n = 4,55 \quad ; \quad r_0 = 45,35^\circ \quad \Delta D_{1m} = 2,61^\circ$$

La dispersion est plus grande pour l'arc 2 que pour l'arc 1.

La déviation minimale est plus grande pour le violet que pour le rouge.

Arc d'ordre 1 : l'angle d'ouverture du cône est plus faible pour le violet (plus dévié que le rouge).

$$\beta_{V1} = 26,06^\circ \quad , \quad \beta_{R1} = 27,5^\circ$$

Arc d'ordre 2 : l'angle d'ouverture est plus grand pour le violet que pour le rouge. $\beta_{V2} = 37,76^\circ$ $\beta_{R2} = 35,16^\circ$
Les couleurs de l'arc-en-ciel sont inversées par rapport au premier arc.

□ 2.3.3

Pour chaque radiation l'arc à une largeur de $0,5^\circ$; chaque couleur empiète sur les couleurs voisines .

Bibliographie :

Arc-en-ciel : Excellent article de R.Jouanisson BUP 809 Décembre 1998 ;

BUP 778 ; BUP 724

Qu'est-ce que l'optique ? L.Dettwiller Dunod Université

Optique P.Roux Ellipses ; Hprépas Optique

Optique J.P. Faroux /J.Renault Dunod

IV. Thermodynamique

1. Généralités

- 1.1. Combustibles des centrales classiques : charbon, fuel, gaz .
Combustible des centrales nucléaires : Uranium enrichi en uranium 235.

Complément pour information

filière	graphite-gaz	P. W. R.(*)	B. W. R.(**)	eau lourde	H. T. R.	surrégénérateur
combustible	uranium naturel	uranium enrichi en ^{235}U	uranium enrichi en ^{235}U	uranium naturel sous forme d'oxyde de ^{238}Pu formé <i>in situ</i>	uranium enrichi et thorium	uranium et plutonium
modérateur	graphite	eau déminéralisée	eau déminéralisée	eau lourde	graphite	
caloporteur	CO_2	eau déminéralisée sous forme liquide ($p = 150 \text{ atm}$)	eau déminéralisée sous forme vapeur ($p = 70 \text{ atm}$)	eau lourde ou liquide organique	hélium	sodium
exemple	Bugey 1	Fessenheim 1 et 2 Bugey 3, 4, 5 (Westinghouse)	General Electric	filière canadienne CANDU	prototype	Phénix et Super-Phénix

□ 1.2.a.

Le chauffage sert à vaporiser l'eau sous une pression donnée et à température constante.

- Chauffage isotherme : apport d'énergie au système sous forme thermique sans variation de température.
- Le chauffage est un transfert énergétique ; l'augmentation de température est une variation d'un paramètre d'état lié à l'agitation thermique.
- Un transfert n'implique pas obligatoirement une variation de température du système : il peut y avoir changement d'état. A l'inverse on peut augmenter la température d'un système sans lui fournir de chaleur (expérience de Mayer par exemple).

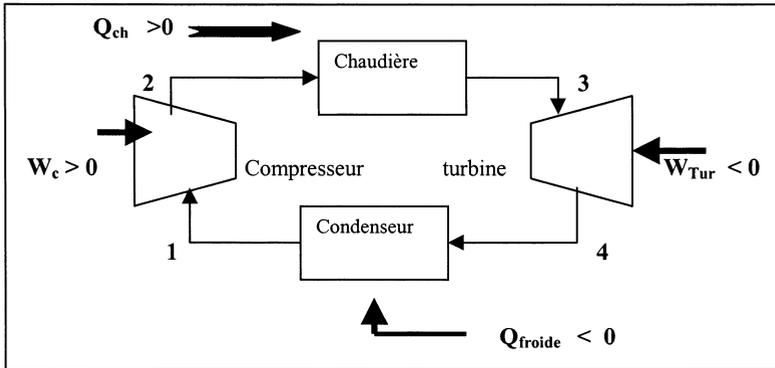
Complément :

L'augmentation de température d'un système correspond à une variation d'énergie interne du système. Cette variation peut être due à des réactions chimiques, des réactions nucléaires et à différents types de transferts énergétiques : transfert par travail mécanique, transfert par travail électrique, transfert thermique (ou chaleur) par conduction et convection, transfert par rayonnement.

□ 1.2.b.

Le travail W est un transfert d'énergie « ordonné », correspondant au travail de forces définies à l'échelle macroscopique : travail mécanique, travail électrique ... Le transfert thermique Q correspond à un transfert désordonné, résultant d'interactions microscopiques qui ne correspondent pas à des forces macroscopiques.

□ 1.2.c.



L'énoncé comportait une erreur : W_c représente bien sûr le travail du compresseur.

Les différents termes d'échange (chaleur, travail) sont définis algébriquement et comptés positivement lorsqu'ils sont reçus par le fluide.

L'énergie reçue par l'alternateur provient du travail mécanique fourni par la turbine. Au cours de la détente de la vapeur d'eau dans la turbine, de l'énergie interne de la vapeur est transférée sous forme d'énergie cinétique à la turbine par travail mécanique.

□ 1.2.d.

Dans un référentiel donné, l'énergie totale E d'un système est la somme :

- de son énergie cinétique macroscopique E_K ,
- de son énergie potentielle macroscopique E_p
- de son énergie interne U

$$E = E_K + E_p + U.$$

Cette relation définit macroscopiquement l'énergie interne :

$$U = E - E_K - E_p.$$

E , E_K , E_p et donc U sont des fonctions d'état et s'expriment donc en fonction des paramètres macroscopiques définissant l'état du système.

Du point de vue microscopique, U correspond à la somme des énergies cinétiques des particules constituant le système dans un référentiel où il est macroscopiquement au repos, et de leurs énergies potentielles d'interaction entre elles.

Le premier principe est un principe de conservation : il postule que l'énergie E d'un système isolé se conserve. Pour un système fermé non isolé :

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

Dans le cas où l'énergie macroscopique $E_K + E_p$ est constante, la conservation de l'énergie s'écrit :

$$\Delta U = W + Q$$

Le second principe est un principe d'évolution. Il postule l'existence, pour un système à l'équilibre, d'une fonction d'état extensive, l'entropie S . Au cours d'une transformation, la variation d'entropie ΔS du système est la somme d'un terme de création $S_{\text{créée}}$ et d'un terme de transfert (ou d'échange) $S_{\text{transférée}}$:

$$\Delta S = S_{\text{transférée}} + S_{\text{créée}} .$$

- le terme de création $S_{\text{créée}}$ est lié à la réversibilité ou l'irréversibilité de la transformation ; il est positif si la transformation est irréversible ($S_{\text{créée}} > 0$), nul si elle est réversible ($S_{\text{créée}} = 0$).

- le terme de transfert correspond aux échanges avec l'extérieur ; pour un système fermé, il est lié au transfert thermique :

$$S_{\text{transférée}} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{\text{frontière}}}$$

où $T_{\text{frontière}}$ est la température (supposée ici uniforme, pour simplifier) à laquelle se font les transferts thermiques ;

pour un système ouvert, $S_{\text{transférée}}$ comporte de plus un terme lié au transfert de matière (par convection ou diffusion).

Il découle de ce qui précède que l'entropie d'un système *thermiquement isolé* reste constante au cours d'une évolution réversible et croît au cours d'une évolution irréversible.

Physiquement, l'entropie est liée à l'état de désordre du système.

On peut sans difficulté retrouver, à partir de l'énoncé précédent du second principe, les énoncés classiques de Carnot, Clausius ou Kelvin.

□ **1.2.e.**

Les fonctions d'état (U, S, \dots) sont définies pour chaque état d'équilibre et leur variation entre deux états donnés est indépendante du chemin suivi. S est une fonction d'état

Les grandeurs d'échange ne sont définies qu'entre deux états pour un chemin donné : Q , W , $S_{\text{créée}}$, $S_{\text{transférée}}$ sont des grandeurs d'échange.

2. Etude du cycle de Carnot

□ **2.A.1.**

Au cours d'un cycle, la variation de toute fonction d'état est nulle, quelle que soit la façon (réversible ou irréversible) dont le cycle est décrit.

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 \Rightarrow W + Q = W_t + W_c + Q_f + Q_c = 0$$

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0 \text{ avec } S_{\text{créée}} = 0 \text{ (cycle réversible)} \Rightarrow S_{\text{transférée}} = 0 \Rightarrow \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 .$$

□ **2.A.2**

Les transformations sont adiabatiques ($S_{\text{transférée}} = 0$) et réversibles ($S_{\text{créée}} = 0$) donc $\Delta S = 0$: elles sont isentropiques.

□ **2.A.3**

$$\text{Le rendement du moteur thermique est : } R_0 = \frac{-W}{Q_c}$$

avec $W < 0$ (cycle moteur) et $Q_c > 0$ (chaleur fournie par la source chaude) .

Premier principe : $\Delta U = 0 = W + Q_c + Q_f \Rightarrow R_0 = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c}$

Or d'après le second principe : $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0$ donc $R_0 = 1 - \frac{T_f}{T_c}$. A.N : $R_0 = 42,6\%$

□ **2.B.1.** Equation d'état : $pV = nRT$

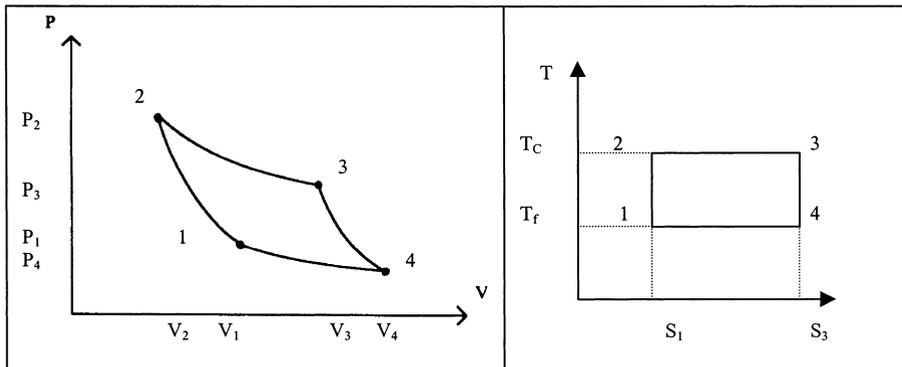
□ **2.B.2.**

Au cours d'une transformation réversible et adiabatique $T \cdot dS = dU + p \cdot dV = C_v dT + p \cdot dV = 0$ (pour une mole)

$C_v \cdot dT + RT \frac{dV}{V} = 0$ avec : $C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$ d'où : $\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$; $T \cdot V^{\gamma - 1} = \text{constante}$

Avec $p \cdot V = R \cdot T \rightarrow p \cdot V^\gamma = \text{cte}$

□ **2.B.3.**



De 1 à 2 : $p = p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^\gamma$; $S = S_1$; De 2 à 3 : $p = nRT_c/V$; $T = T_c$

De 3 à 4 : $p = p_3 \left(\frac{V_3}{V} \right)^\gamma$; $S = S_3$; De 4 à 1 : $P = nRT_f/V$; $T = T_f$

□ **2.B.4.**

$Q = \Delta U - W = n \cdot C_v T - \int_a^b p \cdot dV = -nRT_0 \ln \frac{V_b}{V_a}$; $Q_f = nRT_f \ln \frac{V_4}{V_1}$; $Q_c = nRT_c \ln \frac{V_2}{V_3}$

2.B.5. $T_f V_1^{\gamma - 1} = T_c V_2^{\gamma - 1}$; $T_c V_3^{\gamma - 1} = T_f V_4^{\gamma - 1}$

□ 2.B.6.

$$\frac{Q_f}{Q_C} = \frac{T_f}{T_C} \frac{\ln \frac{V_1}{V_4}}{\ln \frac{V_3}{V_2}} \quad \text{or} \quad \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} \quad \text{d'où} \quad \frac{Q_f}{Q_C} = -\frac{T_f}{T_C}$$

□ 2.B.7. $R_0 = 1 + \frac{Q_f}{Q_C} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$; on retrouve la même valeur que précédemment .

□ 2.C.1.a.

Liquide saturant : Liquide dans les conditions de l'équilibre liquide-vapeur (c'est à dire sous la pression de vapeur saturante $p^* = f(T)$).

Vapeur saturante : vapeur dans les conditions de l'équilibre liquide-vapeur ($T, p^* = f(T)$).

□ 2.C.1.b.

Fonction enthalpie : $H = U + pV$.

□ 2.C.1.c.

Le volume massique de l'eau liquide varie très peu loin du point critique ; en revanche le volume massique de la vapeur varie beaucoup.

Pour vérifier si la vapeur suit la loi des gaz parfaits , il suffit de faire le produit $p_s \cdot V_s$ et de le comparer à $R \cdot T/M$.

A 264°C :

$$p_s V_s = 2,00 \cdot 10^5$$

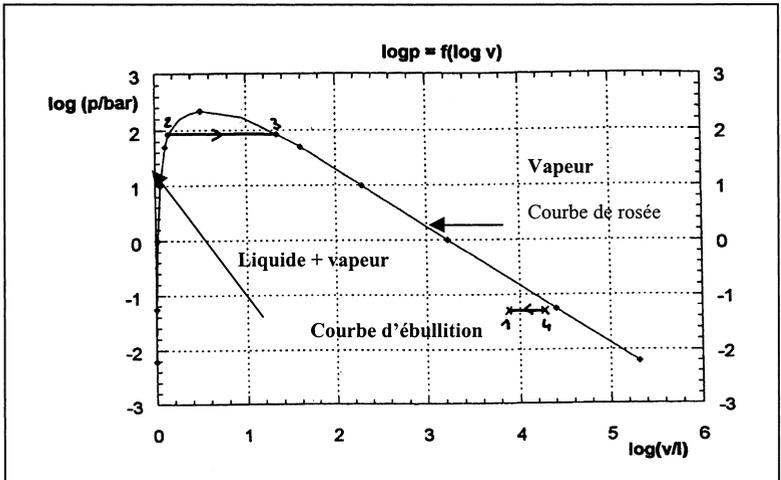
$$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{RT/M} =$$

$$2,48 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1};$$

l'écart relatif est donc de 20 % environ

□ 2.C.1.d.

V_s varie beaucoup avec p_s : cela permet de représenter sur un même graphe tout le domaine de variation .



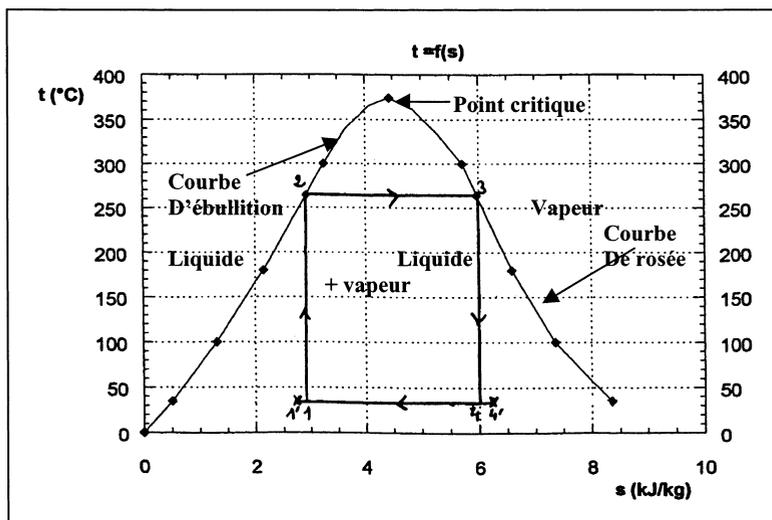
□ 2.C.1.e

C'est la courbe de saturation : le fluide est à la limite de l'équilibre liquide-vapeur.

$$\int_1^2 T \cdot dS = Q_{12};$$

cela correspond au transfert thermique entre l'état 1 et l'état 2.

□ 2.C.1.f.



□ 2.C.1.h.

Pour $T = T_C$, l'isotherme critique présente une inflexion à tangente horizontale dans le diagramme de Clapeyron (V,P). Pour $T > T_C$, l'isotherme est monotone décroissante. Aux hautes températures, elle tend vers une hyperbole : le fluide hypercritique est alors assimilable à un gaz parfait. Pour $T > T_C$, une augmentation de pression à température constante ne met pas en évidence le passage vapeur-liquide : on ne peut pas distinguer les deux états ...

□ 2.C.1.i.

La chaleur latente massique de vaporisation est la variation d'enthalpie de l'unité de masse d'une substance pure lors de la transformation de l'état liquide à l'état vapeur à la température T donnée et à la pression d'équilibre

$$p_s = f(T) :$$

$$L_V(T) = h_V(T, p_s(T)) - h_L(T, p_s(T)) .$$

$$L_V(35^\circ\text{C}) = 2425 \text{ kJ.kg}^{-1} ; \quad L_V(264^\circ\text{C}) = 1633 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

□ 2.C.2.a.

Courbe entropique voir ci-dessus

□ 2.C.2b.

$$Q_{23} = L_V(264^\circ\text{C})$$

□ 2.C.2.c.

Soit x le titre massique en vapeur :

Pour l'unité de masse : $S = x.S_V + (1-x) S_L$; $x = \frac{S - S_L}{S_V - S_L}$; c'est le théorème des moments.

$$A.N : \quad x_1 = 0,31 \quad ; \quad x_2 = 0 \quad ; \quad x_3 = 1 \quad ; \quad x_4 = 0,70 .$$

□ **2.C.2.d.**

La variance est le nombre de paramètres intensifs que l'on peut faire varier indépendamment sans rompre les équilibres réalisés dans le système .

$$V = N - r + 2 - \phi$$

N corps dans ϕ phases ; 2 variables intensives (P et T) , r relations (chimique ou relation particulière)

Pour un corps pur : $V = 3 - \phi$

Monophasé : $v = 2$; on peut se donner T et P quelconques .

Diphasé : $V = 1$; p et T sont liées ; si on choisit p alors T est fixée.

Triphasé : $V = 0$ P et T sont imposées (point triple).

□ **2.C.2.e.**

$$P_1 = P_3 \quad \text{et} \quad P_4 = P_1.$$

La pression est constante puisque la température est constante ; le système est diphasé.

□ **2.C.2.f.**

$$V_1 = x_1 V_V + (1-x_1) V_L = 7905 \text{ L} ; \log V_1 = 3,90$$

$$V_4 = x_4 V_V + (1-x_4) V_L = 17850 \text{ L} ; \log V_4 = 4,25$$

□ **2.C.2g.**

Voir figure point 1 et 4 sur le diagramme de Clapeyron

□ **2.C.3.**

$$Q_f = T_f(S_1 - S_4) = -955 \text{ kJ.kg}^{-1} \quad Q_C = T_C(S_3 - S_2) = 1638 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

$$R_0 = 1 + Q_f/Q_C = 42,6 \%$$

□ **3.1.**

$$\Delta S_{\text{cycle}} = Q_f/T_f + Q_C/T_C + S_{\text{créée}} = 0 \quad \Rightarrow \quad R \leq R_0 = 1 - T_f/T_C$$

□ **3.2.**

On peut prendre arbitrairement les points 1' et 4' ; par exemple $S'_4 = 6,25 \text{ kJ.kg}^{-1}$ et $S'_1 = 2,75 \text{ kJ.kg}^{-1}$
 $Q_f = -1078 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

□ **3.3**

$$R \approx 34,2\% .$$

Bibliographie

Thermodynamique C.Maître.Collection Sup Maruani (Masson)

Thermodynamique P.Roux/J.R.Seigne ;Ellipses

Thermodynamique C.Frère/P.Krempf ;Ellipses

Hépéas Thermodynamique Brébec... Hachette

Thermodynamique S.Olivier TEC-DOC

Thermodynamique J.P.Pérez /Romulus Masson

Thermodynamique Bruhat Masson

Agrégation de sciences physiques

Concours interne

OPTION PHYSIQUE ET CHIMIE

Composition avec exercices d'application ♦ Session : 2001

PARTIE A

- I.1.1.** $Z_{Al} = 13$, la configuration électronique fondamentale de l'atome est donc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.
- I.1.2.** Deux réponses sont possibles : le degré d'oxydation le plus naturel de l'aluminium est + I, car la perte d'un électron libère l'orbitale 3p, ou +III pour obtenir la structure de gaz rare le plus proche.
- I.1.3.1.** Globalement, l'énergie de première ionisation augmente de Na à Si car Z^* augmente. On constate cependant une exception pour l'aluminium : sa première ionisation est plus facile que celle du magnésium car elle libère la sous-couche 3p, qui d'une part est plus haute en énergie qu'une orbitale 3s et d'autre part se retrouve vide. On peut noter la valeur faible de l'énergie de première ionisation de Na car elle conduit à la structure stable du néon.

La deuxième ionisation de Na est particulièrement difficile puisqu'elle correspond à l'arrachement d'un électron de la deuxième couche complète (Na^+ a la structure de l'atome de néon)

L'énergie de deuxième ionisation de Al est plus élevée que celle de Mg puisqu'elle correspond à l'arrachement d'un électron d'une sous-couche 3s complète pour Al et à l'obtention d'une sous-couche 2p complète pour Mg.

La deuxième ionisation est plus facile pour Si que pour Al, puisque $Si^+ \rightarrow Si^{2+}$ équivaut à $Al \rightarrow Al^+$.

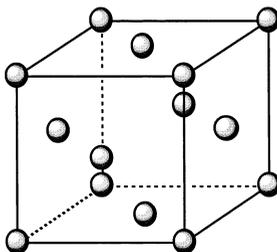
La troisième ionisation de Mg, la quatrième de Al et la cinquième de Si sont difficiles puisqu'elles équivalent à l'ionisation du néon.

- I.1.3.2.** Al : $Z^*(3s,3p) = 13 - (2 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1) = 3,5$
 $E(3s^2, 3p^1) = 3 \cdot (-13,6 \cdot (3,5^2 / 3^2)) = -55,5 \text{ eV}$
 Al⁺ : $Z^*(3s) = 13 - (0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1) = 3,85$
 $E(3s^2) = 2 \cdot (-13,6 \cdot (3,85^2 / 3^2)) = -44,8 \text{ eV}$

PI (Al) = $-44,8 - (-55,5) = 10,7 \text{ eV}$ soit $1,0 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'ordre de grandeur est correct mais la valeur calculée est éloignée de la valeur expérimentale car le modèle de Slater, s'il est intéressant historiquement, est assez simpliste : pas de distinction entre les électrons s et p, distribution électronique considérée comme centro-symétrique... Il faut noter aussi qu'en calculant la différence entre deux termes, on ajoute les incertitudes de calcul de chacun de ces termes.

- I.2.1.** Schéma de la maille CFC :

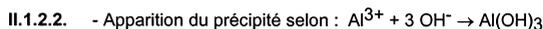
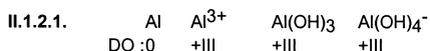
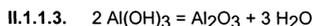
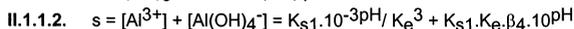
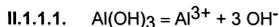


La coordination d'un atome dans cette structure est 12.

- I.2.2.** Les atomes sont tangents sur la diagonale d'une face : $4r = a\sqrt{2}$, soit $r = 143 \text{ pm}$.

I.2.3. $\rho = 4 M_{Al} / N a^3$ ce qui donne $\rho = 2,7 \text{ g.cm}^{-3}$, valeur faible pour un métal (cf les masses volumiques du fer, du cuivre et même du titane figurant dans les données)

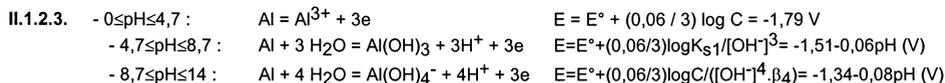
I.2.4. Les potentiels d'ionisation des métaux étant faibles, on peut considérer qu'à chaque nœud du réseau un ion métallique est fixe, et que les électrons ainsi libérés sont délocalisés sur l'ensemble du cristal, ce qui en assure la cohésion. On peut aussi modéliser ce phénomène par le recouvrement des orbitales atomiques de valence de tous les atomes, pour former l'équivalent d'orbitales moléculaires, qui sont regroupées en bandes d'énergie.



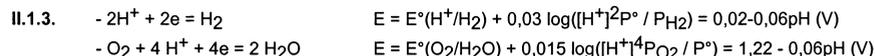
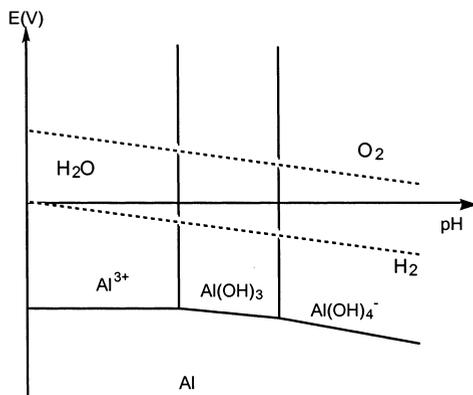
Lorsque la première trace de précipité apparaît, $[Al^{3+}] = C$ donc $[OH^-] = (K_{S1} / C)^{1/3}$ soit $pH = 4,7$.



Lorsque la dernière trace de précipité disparaît, $[Al(OH)_4^-] = C$ donc $[OH^-] = C / K_{S1} \cdot \beta_4$ soit $pH = 8,7$.



II.1.2.4.



II.1.4. - L'aluminium est un métal peu noble car, réducteur fort, il s'oxyde facilement à l'eau et l'air notamment.
 - l'immunité correspond au domaine E-pH de Al, la corrosion à ceux de Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$ et la passivation à celui de $Al(OH)_3$.
 - Cette observation correspond au phénomène de passivation : $Al(OH)_3$ se transforme en Al_2O_3 (cf II.1.1.3.) qui protège le métal d'une oxydation ultérieure. Cela ne peut se faire sur le métal pulvérulent car l'oxyde ne se fixe pas suffisamment et on a toujours contact entre l'air et le métal.

- II.2.1.1. - $300 \leq T \leq 930 \text{ K}$: $4/3 \text{ Al}_s + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ $\Delta_r G^\circ_1 = -1117,3 + 0,208 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
 - $930 \leq T \leq 2300 \text{ K}$: $4/3 \text{ Al}_{\text{liq}} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ $\Delta_r G^\circ_2 = -1132,0 + 0,224 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$

On établit ces expressions de la manière suivante :

$$\Delta_r G^\circ_1 = 2/3 \Delta_f H^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 - T (2/3 S^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 - S^\circ \text{O}_2 - 4/3 S^\circ \text{Al}_s)$$

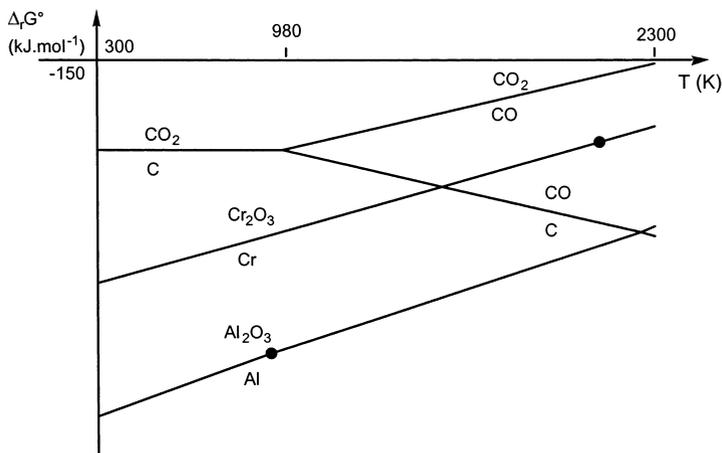
$$\Delta_r G^\circ_2 = (2/3 \Delta_f H^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 - 4/3 \Delta_f H^\circ \text{Al}_{\text{liq}}) - T (2/3 S^\circ \text{Al}_2\text{O}_3 - S^\circ \text{O}_2 - 4/3 S^\circ \text{Al}_{\text{liq}}) \text{ avec :}$$

$$\Delta_f H^\circ \text{Al}_{\text{liq}} = \Delta_r H^\circ_{\text{fus}}(\text{Al}) \text{ et}$$

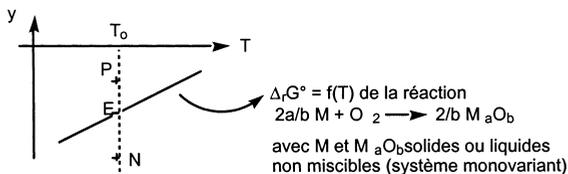
$$S^\circ \text{Al}_{\text{liq}} = S^\circ \text{Al}_s + \Delta_r H^\circ_{\text{fus}}(\text{Al}) / T_{\text{fus}}$$

- II.2.1.2. - $300 \leq T \leq 2110 \text{ K}$: $4/3 \text{ Cr}_s + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ $\Delta_r G^\circ_3 = -760,0 + 0,183 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
 - $2110 \leq T \leq 2300 \text{ K}$: $4/3 \text{ Cr}_{\text{liq}} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ $\Delta_r G^\circ_4 = -780,0 + 0,192 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$

II.2.1.3.



II.2.1.4.



Si l'ordonnée est $y = RT \ln (P_{\text{O}_2} / P^\circ)$:

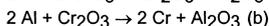
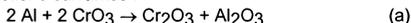
- la droite est telle que $y = \Delta_r G^\circ = RT \ln (P_{\text{O}_2} (\text{éq}) / P^\circ)$ et traduit une situation d'équilibre chimique (par exemple point E à la température T_0);

- en P : on impose $P_{\text{O}_2} > P_{\text{O}_2} (\text{éq})$ en maintenant constante la température T_0 ; l'équilibre est rompu, et l'affinité chimique s'écrit $\mathcal{A} = RT_0 \ln (P_{\text{O}_2} / P_{\text{O}_2} (\text{éq})) > 0$ donc la réaction s'effectue dans le sens direct jusqu'à disparition du métal M. C'est donc le domaine d'existence de l'oxyde M_aO_b .

- en N : on impose $P_{\text{O}_2} < P_{\text{O}_2} (\text{éq})$ en maintenant constante la température T_0 ; l'affinité chimique s'écrit $\mathcal{A} = RT_0 \ln (P_{\text{O}_2} / P_{\text{O}_2} (\text{éq})) < 0$ donc la réaction s'effectue dans le sens indirect jusqu'à disparition de l'oxyde M_aO_b . C'est donc le domaine d'existence du métal M.

II.2.2.1. Au vu du tracé, Al peut réduire Cr_2O_3 en Cr dans les conditions standard à toute température ; or tous les composés sont condensés et non miscibles donc cette réaction est thermodynamiquement possible à toute température comprise entre 300 et 2300 K.

II.2.2.1.1. L'aluminium réduit le chrome VI en chrome III puis le chrome III en chrome métallique selon les deux réactions suivantes :



En effet, si dans le diagramme d'Ellingham la droite relative au couple ($\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$) se trouvait en dessous de la droite relative au couple ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$), il y aurait dismutation de Cr_2O_3 , ce qui n'est pas vraisemblable compte-tenu de son existence à l'état naturel. Donc l'aluminium réduit CrO_3 .

II.2.2.2.2. Dans ce mélange industriel, on a pour une mole d'aluminium, 0,41 mole de Cr_2O_3 et 0,10 mole de CrO_3 .

$\Delta_r H^\circ(\text{a}) = -1636 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r H^\circ(\text{b}) = -536 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, on peut donc envisager une consommation totale de CrO_3 et de Al. On obtient donc un avancement $\xi_a = 0,05 \text{ mol}$ pour la réaction (a) et un avancement $\xi_b = 0,45 \text{ mol}$ pour la réaction (b). La quantité de chaleur dégagée est donc $\Delta H = -(\xi_a \cdot \Delta_r H^\circ(\text{a}) + \xi_b \cdot \Delta_r H^\circ(\text{b})) = 323 \text{ kJ}$.

II.2.2.2.3. Pour que la réaction puisse être auto-entretenu, il faut que la chaleur dégagée par la consommation d'une mole d'aluminium à 1500 K soit suffisante pour échauffer une même quantité de nouveaux réactifs, échauffer les produits et réactifs restants et éventuellement en modifier l'état physique. Calcul des quantités de chaleur correspondantes pour la transformation d'une mole d'aluminium :

- Fusion du chrome et de l'alumine : $\Delta H_1 = 0,50 \cdot \Delta_r H^\circ_{\text{fus}}(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,90 \cdot \Delta_r H^\circ_{\text{fus}}(\text{Cr}) = 68 \text{ kJ}$

- Echauffement d'une nouvelle quantité de réactifs correspondant à une mole d'aluminium de 300 à 1500K : $\Delta H_2 = (1500 - 300) \cdot [0,41 C_p^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) + C_p^\circ(\text{Al}) + 0,10 C_p^\circ(\text{CrO}_3)] = 99 \text{ kJ}$

- Echauffement de Cr_2O_3 restant : $\Delta H_3 = (1500 - 300) \cdot 0,01 C_p^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1 \text{ kJ}$

$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 168 \text{ kJ} \ll \Delta H$: la réaction peut donc être auto-entretenu, même si l'on tient compte des inévitables pertes thermiques.

II.2.2.2.4. L'oxyde de chrome VI est réduit par l'aluminium selon une réaction exothermique, ce qui contribue à une économie d'énergie dans la préparation du chrome mais consomme deux fois plus d'aluminium que Cr_2O_3 .

II.2.2.2.5. Il est intéressant d'obtenir les produits à l'état liquide s'ils sont non miscibles entre eux et moins denses que les solides de départ dont on peut alors éliminer l'excès facilement.

III.1.1. Tracé de $\log s = f(\text{pH})$

- cas de l'hydroxyde d'aluminium (III) : $s_a = K_{s1} \cdot 10^{-3\text{pH}} / K_e^3 + K_{s1} \cdot K_e \cdot \beta_4 \cdot 10^{\text{pH}} = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ (d'après le II.1.1.2.). On peut donc distinguer deux domaines de pH selon la prédominance de chacune de ces deux espèces :

$$\text{pH} \leq \text{pH}_i : s_a = [\text{Al}^{3+}] \text{ donc } \log s_a = 8 - 3\text{pH}$$

$$\text{pH} \geq \text{pH}_i : s_a = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] \text{ donc } \log s_a = -14,7 + \text{pH}$$

Ces deux asymptotes à la courbe $\log s_a = f(\text{pH})$ se coupent en $\text{pH}_i = 5,7$.

- cas de l'hydroxyde de fer (III) : quelle que soit la valeur de pH, $s_b = [\text{Fe}^{3+}] = K_{s2} \cdot 10^{-3\text{pH}} / K_e^3$ donc $\log s_b = 4 - 3\text{pH}$

L'étude proposée est qualitative et n'impose pas de limite supérieure à s_a et s_b .

Le graphe est donné à la question suivante.

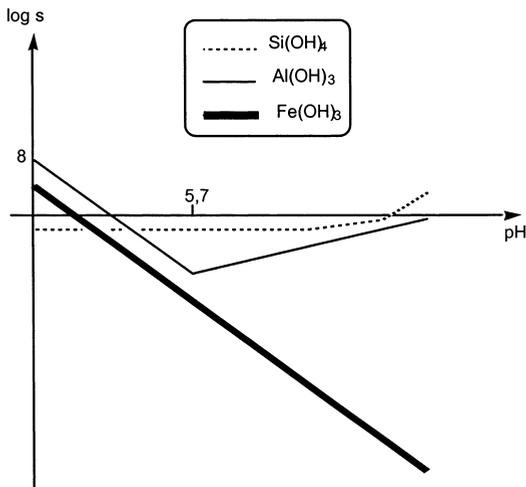
III.1.2. Si l'on note s_c la solubilité de SiO_2 , on a $s_c = [\text{Si}(\text{OH})_4\text{aq}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]$ et l'on peut distinguer trois zones de prédominance selon la valeur du pH :

$$\text{pH} \leq 9,75 : s_c = [\text{Si}(\text{OH})_4\text{aq}] \text{ donc } \log s_c = -2,7$$

$$9,75 \leq \text{pH} \leq 12,2 : s_c = [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] \text{ donc } \log s_c = \log K_{a1} K_{s3} / 10^{-\text{pH}} = -12,45 + \text{pH}$$

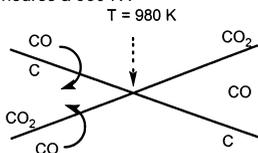
$$12,2 \leq \text{pH} \leq 14 : s_c = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] \text{ donc } \log s_c = \log K_{a1} K_{a2} K_{s3} / 10^{-2\text{pH}} = -24,65 + 2\text{pH}$$

On obtient donc le tracé suivant :



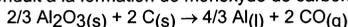
III.1.3. En milieu basique, l'alumine est soluble alors que l'hydroxyde de fer (III) ne l'est pas : la séparation est donc facile en l'absence de silice.
Avec une forte teneur en silice, il faut après cette séparation en milieu basique, repasser en milieu acide pour reprécipiter le reste de SiO_2 et le séparer ainsi de l'alumine solubilisée.

III.2.1. Le tracé se fait par degrés d'oxydation successifs du carbone pour bien mettre en évidence la dismutation de CO pour des températures supérieures à 980 K :



Le tracé définitif figure sur le graphe de la question II.2.1.3.

III.2.2. La réduction de Al_2O_3 par le carbone est thermodynamiquement favorisée pour des températures supérieures à 2260 K et conduit à la formation de monoxyde de carbone selon :



III.2.3. La réduction électrochimique de Al_2O_3 ne peut avoir lieu en milieu aqueux car l'aluminium est trop réducteur (on est trop éloigné du domaine d'électroactivité dans l'eau).

III.2.4.1. Dans l'ion hexafluoroaluminat (III), d'après la théorie VSEPR, les atomes de fluor se trouvent aux sommets d'un octaèdre régulier centré sur l'atome d'aluminium.

III.2.4.2. La cryolithe a un rôle de fondant : l'alumine pure ne fond qu'à 2047 °C.

III.2.4.3. A l'anode : C est oxydé en CO_2) ce qui se traduit par le bilan suivant :
A la cathode : Al_2O_3 est réduit en Al) $2 \text{Al}_2\text{O}_3(\text{diss}) + 3 \text{C} \rightarrow 4 \text{Al} + 3 \text{CO}_2$

En notant $\Delta_r G^\circ_{\text{diss}}$ l'enthalpie libre standard de dissolution de l'alumine solide dans la cryolithe à 960 °C, on écrit :

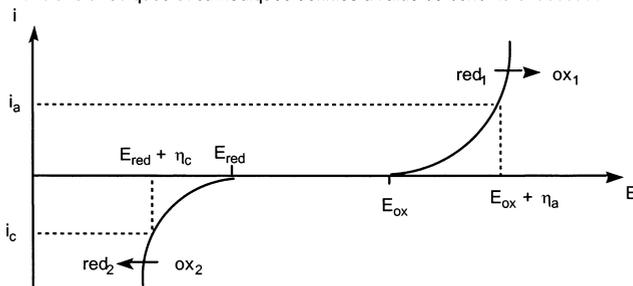
$$\Delta_r G^\circ = 3 \Delta_r G^\circ_{\text{C} \rightarrow \text{CO}_2}(1233\text{K}) - 3 \Delta_r G^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3}(1233\text{K}) - 2 \Delta_r G^\circ_{\text{diss}} = 1440,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Or le bilan considéré correspond à l'échange de 12 électrons : $\Delta_r G^\circ = 12 F \Delta E^\circ$. La tension thermodynamique demandée est donc $\Delta E^\circ = 1,24 \text{ V}$ (sous $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$)

III.2.4.4. L'enthalpie libre standard de la réaction de décomposition de l'alumine en aluminium et dioxygène (selon $2 \text{Al}_2\text{O}_3(\text{diss}) \rightarrow 4 \text{Al}(\text{l}) + 3 \text{O}_2$) vaut $2630 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; cette transformation est donc moins favorisée que la précédente.

III.2.4.5. L'écart entre la tension thermodynamique minimale à imposer et la tension effectivement appliquée s'explique par deux facteurs :

- le phénomène de chute ohmique dû à l'effet joule dans les conducteurs et la solution ;
- les surtensions anodiques et cathodiques définies à l'aide du schéma ci-dessous :



Pour produire une réaction électrochimique telle que $\text{red}_1 \rightarrow \text{ox}_1$, avec une vitesse correspondant à l'intensité anodique i_a , il faut imposer à l'électrode sur laquelle cette transformation se produit, un potentiel $E_{\text{ox}} + \eta_a$; η_a (> 0) est appelée surtension anodique en courant non nul ; E_{ox} est la valeur du potentiel d'équilibre thermodynamique du système ox_1/red_1 sur l'électrode considérée.

On définit de la même façon la surtension cathodique en courant non nul η_c (< 0) pour la transformation $\text{ox}_2 \rightarrow \text{red}_2$.

Dans le cas d'une électrolyse dont la transformation globale est $\text{red}_1 + \text{ox}_2 \rightarrow \text{ox}_1 + \text{red}_2$, on observe forcément l'égalité entre les intensités anodique et cathodique et la tension à appliquer peut s'écrire, compte tenu des surtensions et du terme de chute ohmique (R est la résistance totale du circuit) :

$$\Delta V = (E_{\text{ox}} + \eta_a) - (E_{\text{red}} + \eta_c) + Ri_a$$

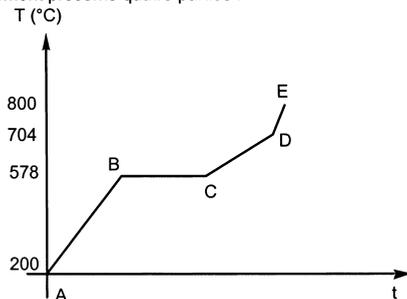
III.2.4.6. La consommation énergétique nécessaire à l'obtention d'un kilogramme d'aluminium est égale à $3 F \Delta V / M_{\text{Al}}$ soit numériquement $12,8 \text{ kWh/kg}$.

IV.1.1. Phase I : mélange liquide homogène de silicium et d'aluminium (L)
 Phase II : L en équilibre avec l'aluminium solide
 Phase III : L en équilibre avec le silicium solide
 Phase IV : silicium solide et aluminium solide (chacun seul dans sa phase)

IV.1.2. Un tel mélange est appelé " mélange eutectique " et a la propriété de fondre à température et composition constantes.

IV.1.3. Lors de l'échauffement de ce mélange, on traverse les domaines IV, III puis I.
 La variance non réduite d'un mélange binaire en équilibre sous ϕ phases vaut, par application de la règle de Gibbs, $v = 4 - \phi$.

La courbe d'échauffement présente quatre parties :



- AB : échauffement des deux solides : $v = 2$
- B : apparition de la première goutte de liquide
- BC : pause eutectique : $\text{Si}_{(s)}$, $\text{Al}_{(s)}$, et L en équilibre : $v = 1$
- C : disparition de la dernière trace d'aluminium solide
- CD : échauffement de $\text{Si}_{(s)}$ et L et fusion du silicium : $v = 2$
- D : disparition de la dernière trace de silicium solide
- DE : échauffement du liquide : $v = 3$

IV.1.4.1. La courbe a traduit l'équilibre entre le silicium solide et le silicium liquide (dans L).

IV.1.4.2. L'équilibre entre les deux phases se traduit par l'égalité des potentiels chimiques : $\mu_{\text{Si}}^{\text{L}} = \mu_{\text{Si}}^{\text{S}}$ avec :
 $\mu_{\text{Si}}^{\text{L}} = \mu^{\circ}_{\text{Si}}^{\text{L}} + RT \ln x_{\text{Si}}^{\text{L}}$ et $\mu_{\text{Si}}^{\text{S}} = \mu^{\circ}_{\text{Si}}^{\text{S}}$, soit $\ln x_{\text{Si}}^{\text{L}} = (\mu^{\circ}_{\text{Si}}^{\text{S}} - \mu^{\circ}_{\text{Si}}^{\text{L}}) / RT$.

En dérivant cette équation par rapport à T, et en notant que $\frac{d(\mu^{\circ}/T)}{dT} = -\frac{h^{\circ}}{T^2}$

et $h^{\circ}_{\text{Si}}^{\text{L}} - h^{\circ}_{\text{Si}}^{\text{S}} = \Delta_r H^{\circ}_{\text{fus}}(\text{Si})$, on obtient : $\frac{d \ln x_{\text{Si}}^{\text{L}}}{dT} = \Delta_r H^{\circ}_{\text{fus}}(\text{Si}) / RT^2$.

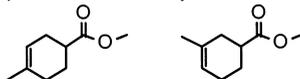
IV.1.4.3. Si $\Delta_r H^{\circ}_{\text{fus}}(\text{Si})$ est considérée comme indépendante de la température, l'intégration est simple :

$$\left[\ln x_{\text{Si}}^{\text{L}} \right]_1^{x_{\text{Si}}^{\text{L}}} = \frac{\Delta_r H^{\circ}_{\text{fus}}(\text{Si})}{R} \left[-1/T \right]_{T_{\text{fus}}(\text{Si})}^T$$

soit

$$T = \left(\frac{1}{T_{\text{fus}}(\text{Si})} - \frac{R \ln x_{\text{Si}}^{\text{L}}}{\Delta_r H^{\circ}_{\text{fus}}(\text{Si})} \right)^{-1}$$

IV.2.1.1. Les composés A et B sont les produits d'une d'une cycloaddition de type Diels-Alder :



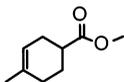
IV.2.1.2. α est l'intégrale coulombienne : c'est approximativement l'énergie d'un électron dans l'orbitale 2p d'un carbone isolé.

β est l'intégrale de résonance : $|\beta|$ donne une mesure de la force de la liaison π entre deux carbones.

IV.2.1.3. L'interaction orbitalaire la plus favorable est celle qui existe entre les orbitales frontières les plus proches des deux réactifs ; il suffit donc d'évaluer les deux écarts énergétiques HO-BV :

- E_{BV} (isoprène) - E_{HO} (acrylate) = -1,643 β notée ΔE_1
- E_{BV} (acrylate) - E_{HO} (isoprène) = -1,006 β notée ΔE_2

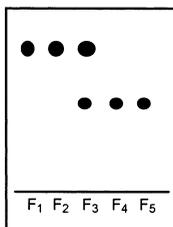
L'interaction entre la HO du diène (isoprène) et la BV du diénophile (acrylate) est la plus favorable. la liaison qui se forme le plus facilement est alors celle qui relie les atomes ayant les plus gros coefficients dans ces orbitales frontières, ici les deux atomes numérotés 1. Le composé A est donc :



IV.2.1.4. $AlCl_3$, acide de Lewis, se complexe à l'atome d'oxygène du groupement C=O, rendant le groupe COOMe encore plus attracteur : les OF de l'acrylate complexé sont donc abaissées, ce qui a pour effet d'augmenter ΔE_1 et de diminuer ΔE_2 : la vitesse de formation de A est accrue.

IV.2.2.1. La chromatographie sur colonne est une chromatographie d'adsorption. La phase stationnaire est dans les cas courants un gel de silice ou de l'alumine et la phase mobile un solvant adapté à la séparation recherchée. En pratique, on dépose l'échantillon en solution concentrée en sommet de colonne puis on élue avec le solvant choisi, qui traverse la colonne par gravité ou sous l'effet d'une faible pression. Les composés sont entraînés vers le bas à des vitesses variables selon leur affinité avec le support et leur solubilité dans l'éluant.

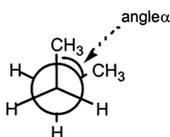
IV.2.2.2. Les molécules éluées le plus rapidement en chromatographie sur colonne sont les moins retenues par le support solide donc migrent plus haut en chromatographie sur couche mince, ce qui donne l'allure suivante :



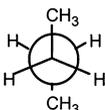
La révélation peut se faire par exposition de la plaque (qui doit contenir un indicateur de fluorescence) à une source de radiation UV si les composés absorbent ce rayonnement (présence d'insaturations) ou par imprégnation de la plaque après élution avec un réactif qui transforme les produits (par réaction chimique comme la ninhydrine pour les acides aminés ou par complexation comme l'iode) en substances qui colorent la plaque.

PARTIE B

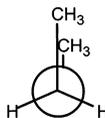
I.1. Conformations particulières du butane :



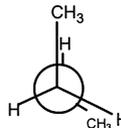
$\alpha = 60^\circ$
conformère
décalé gauche



$\alpha = 180^\circ$
conformère
décalé anti

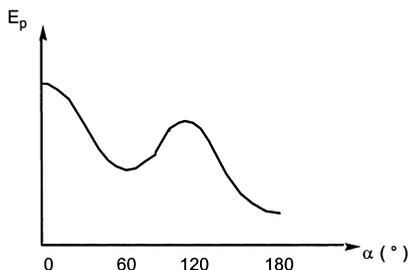


$\alpha = 0^\circ$
conformère
éclipsé



$\alpha = 120^\circ$
conformère
éclipsé

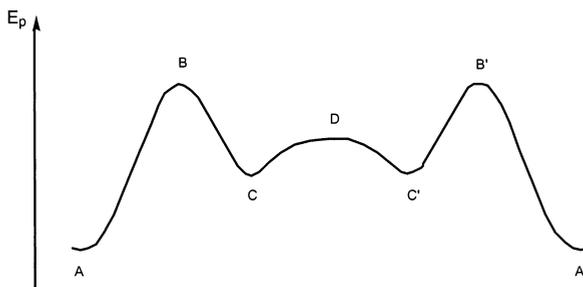
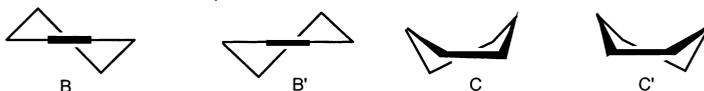
La rotation autour de la liaison C₂-C₃ peut de la même façon se faire dans le sens des α négatifs. La courbe reliant l'énergie potentielle de la molécule de butane et l'angle α est donc la suivante (courbe symétrique pour les angles négatifs) :



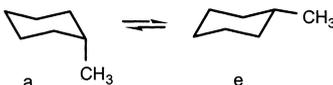
I.2. Les principales conformations du cyclohexane sont les deux conformations chaises et la conformation bateau :



Les autres conformations remarquables sont les conformations demi-chaises et bateau croisé :

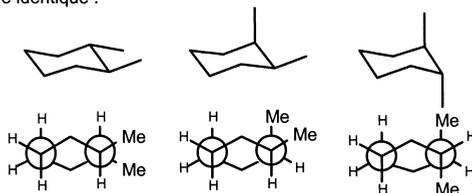


I.3. Les conformations les plus stables d'un cyclohexane monosubstitué sont les deux conformations chaises :

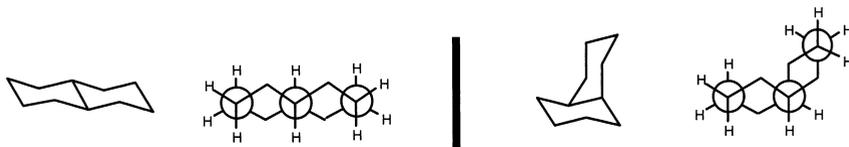


La conformation la plus stable est la conformation dans laquelle le substituant est en position équatoriale, soit e ici. Par application de la loi d'action de masses à cet équilibre, en notant x la proportion de conformère e, on écrit : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(1-x)/x$, ce qui donne $x = 0,95$; le méthylcyclohexane se trouve donc à 95 % en conformation "équatoriale" à 20°C.

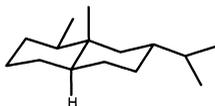
I.4. Le 1,2-diméthylcyclohexane présente trois stéréo-isomères car il possède deux carbones asymétriques substitués de manière identique :



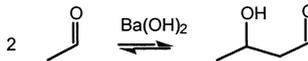
I.5.



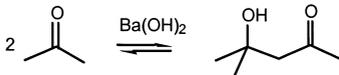
- I.6. Le valencane possède 4 atomes de carbone asymétriques et aucun élément de symétrie : il est chiral, avec $2^4 = 16$ stéréo-isomères.



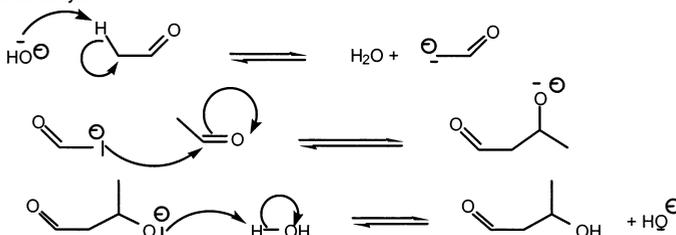
- II.1. - Aldolisation : condensation d'un aldéhyde sur lui-même en milieu basique



- Cétoisation : condensation d'une cétone sur elle-même en milieu basique (avec nécessité de déplacer l'équilibre à l'aide d'un appareillage de Soxhlet)



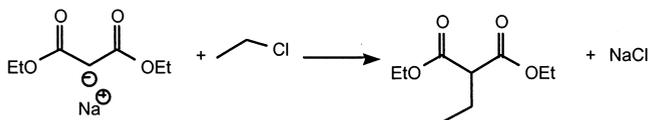
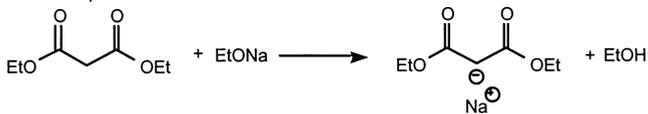
- Le mécanisme se décompose en deux étapes : formation de l'énolate puis addition nucléophile de celui-ci sur le dérivé carbonylé :

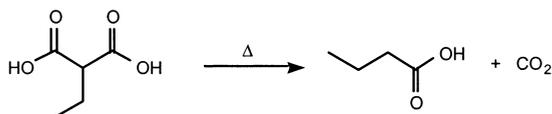
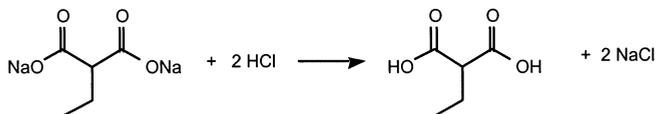
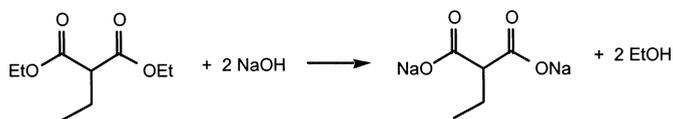


- Crotonisation : déshydratation de l'aldol (ou du céto) obtenu, qui conduit au dérivé carbonylé α - β insaturé.

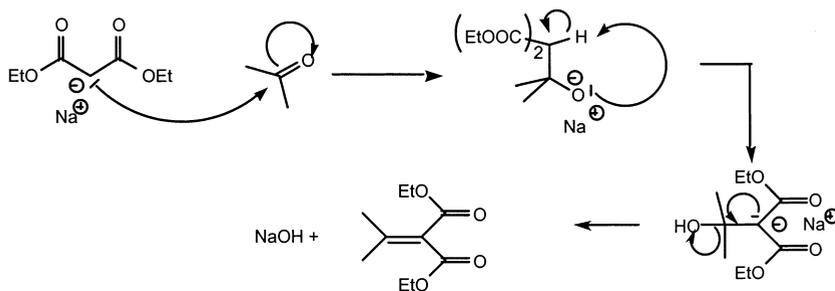
- Le composé 4 provient de la condensation croisée de la propanone sur l'éthanal suivie d'une crotonisation.

II.2.1. Synthèse malonique :

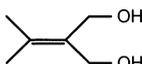




II.2.2.



II.2.3. Le composé 7 a pour formule :



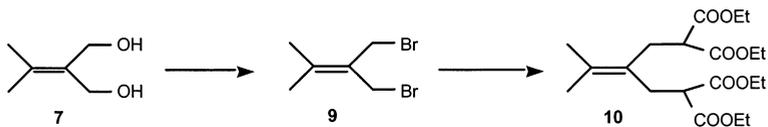
En infrarouge, on retrouve les vibrations des liaisons

- OH (3600 cm^{-1})
- CH aliphatique (2930 cm^{-1})
- C=C (1662 cm^{-1})
- CO d'alcool (1410 cm^{-1})

On constate en outre la présence d'une bande à 2870 cm^{-1} caractéristique de la vibration de la liaison C=O et provenant peut-être d'une trace de l'aldéhyde intermédiaire.

En RMN, les deux groupements CH_3 non couplés donnent un singulet à 1,75 ppm, les deux H alcooliques donnent un singulet à 3,19 ppm et les deux groupes CH_2 donnent un singulet à 4,25 ppm.

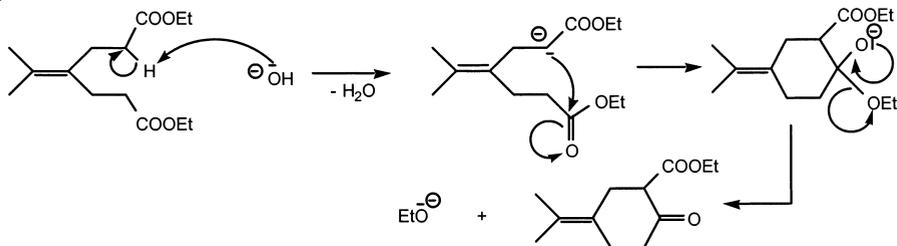
II.2.4.



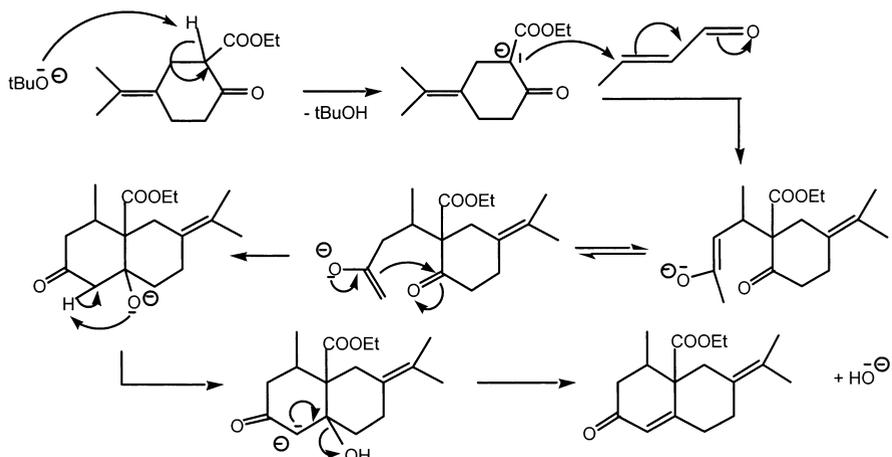
II.2.5. Par analogie avec la synthèse malonique, le composé **10**, pour donner **11**, subira :

- une saponification (NaOH, H₂O) suivie d'une acidification
- une décarboxylation
- une estérification (EtOH, H₂SO₄ cat).

II.2.6.



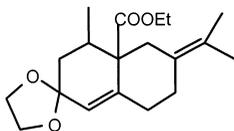
II.3.



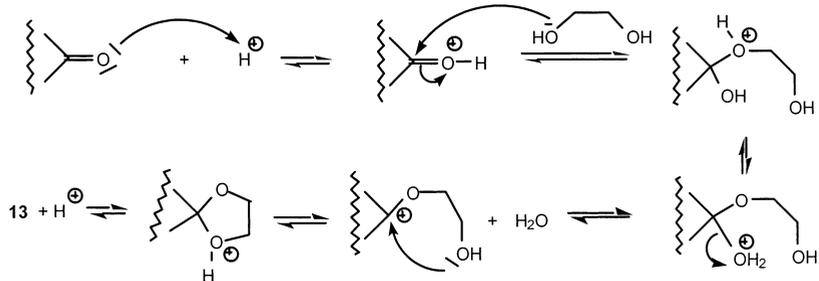
Le composé **3** possède deux atomes de carbones asymétriques et substitués différemment : il présente donc 4 stéréo-isomères différents, qui sont ici tous formés de manière équiprobable car le site carbanionique et la molécule de composé **4** mis en jeu dans la deuxième étape (création des sites asymétriques) sont plans.

L'acidité en α de C=O est accrue sur le composé **5** par la présence de CO₂Et, groupe attracteur stabilisant l'énolate. Ce n'est pas le cas pour le composé **12**.

II.4.1. Le composé **13** a la structure suivante :

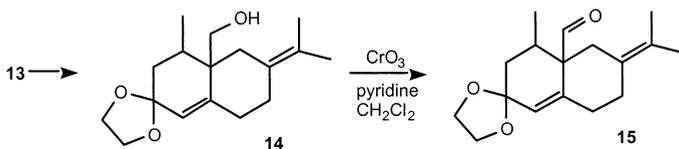


Il se forme selon le mécanisme suivant (notation simplifiée du composé **12**) :

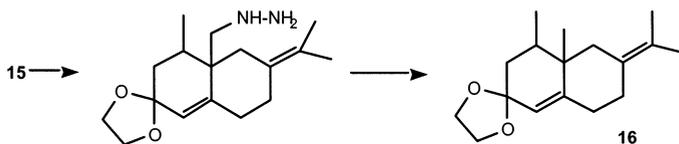


L'équilibre peut être déplacé par élimination de l'eau sous forme d'un azéotrope avec le toluène à l'aide d'un appareillage de Dean-Stark ou par addition de tamis moléculaire au milieu réactionnel.

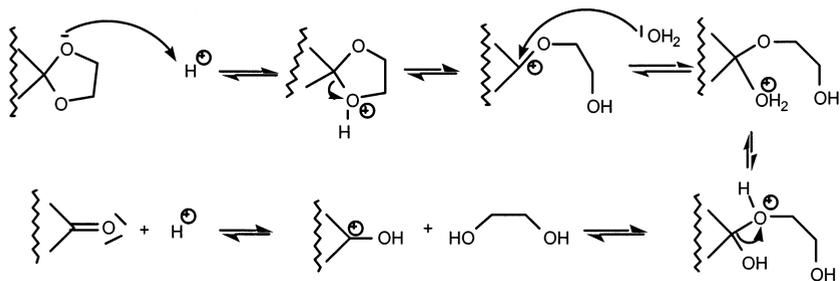
II.4.2.



II.4.3.



II.4.4.



Agrégation de sciences physiques

Concours interne

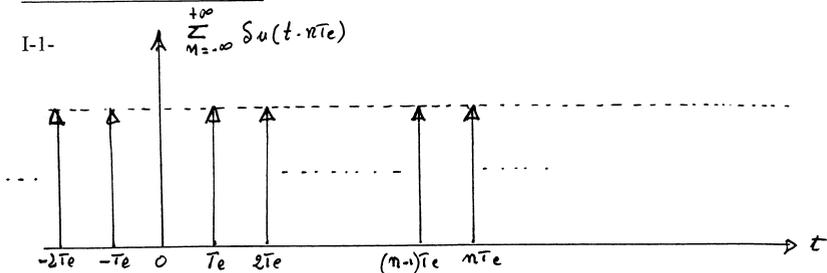
OPTION PHYSIQUE APPLIQUÉE

Composition avec exercices d'application ♦ Session : 2001

PREMIER PROBLÈME

ÉLECTRONIQUE - AUTOMATIQUE

I-ECHANTILLONNAGE



I-2-

$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta_u(t - nT_e)$ est une fonction paire de période T_e . Elle s'écrit donc sous la forme

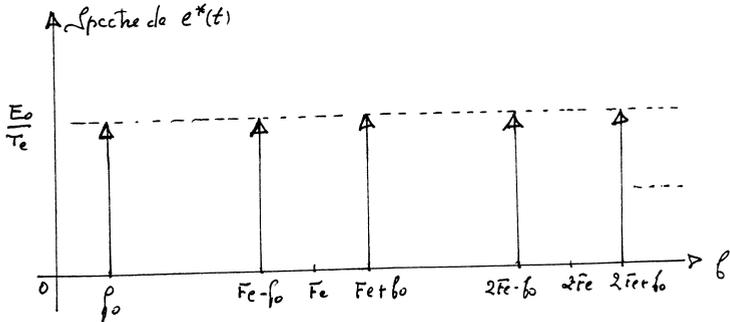
$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta_u(t - nT_e) = A_0 + \sum_{k=1}^{+\infty} A_k \cos 2\pi k F_e t \quad \text{avec}$$

$$A_0 = (1/T_e) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \delta_u(t) \cdot dt = (1/T_e) \cdot [1]_{t=0} = 1/T_e$$

$$A_k = (2/T_e) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \delta_u(t) \cdot \cos 2\pi k F_e t \cdot dt = (2/T_e) \cdot [\cos 2\pi k F_e t]_{t=0} = 2/T_e$$

I-3- $e^*(t) = e(t) \cdot \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta_u(t - nT_e) = [1/T_e + (2/T_e) \cdot \sum_{k=1}^{+\infty} \cos 2\pi k F_e t] \cdot E_0 \cdot \cos 2\pi f_0 t$

$$= (E_0/T_e) \cdot \cos 2\pi f_0 t + (E_0/T_e) \cdot \sum_{k=1}^{+\infty} \cos 2\pi (kF_e - f_0)t + \cos 2\pi (kF_e + f_0)t$$



II-BLOPAGE

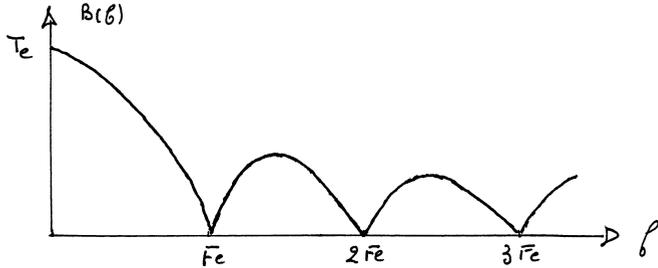
II-1- $X(P) = \int_{0^-}^{+\infty} e_n \cdot \delta_u(t-nT_e) \cdot e^{-Pt} \cdot dt = e_n \cdot e^{-PnT_e}$

$Y(P) = \int_{nT_e}^{(n+1)T_e} e_n \cdot e^{-Pt} \cdot dt = (e_n/P) \cdot [-e^{-Pt}]_{nT_e}^{(n+1)T_e} = (e_n/P) \cdot e^{-PnT_e} [1 - e^{-PT_e}]$

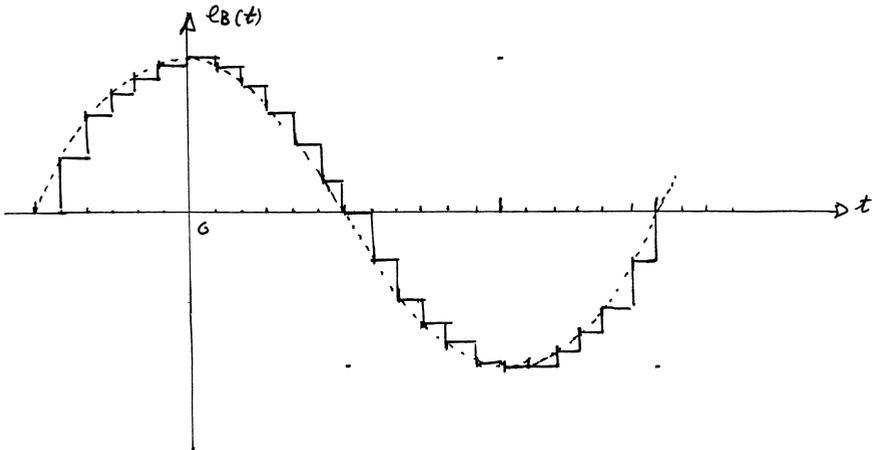
II-2- $B(P) = Y(P)/X(P) = \frac{1 - e^{-PT_e}}{P}$

II-3- Après remplacement de P par $j\omega$ $\underline{B} = \frac{1 - e^{-j\omega T_e}}{j\omega} = e^{j\frac{\omega}{2}T_e} \frac{e^{j\frac{\omega}{2}T_e} - e^{-j\frac{\omega}{2}T_e}}{2\pi j f} = T_e \cdot e^{-\pi j f T_e} \cdot \frac{\sin \pi f T_e}{\pi f T_e}$

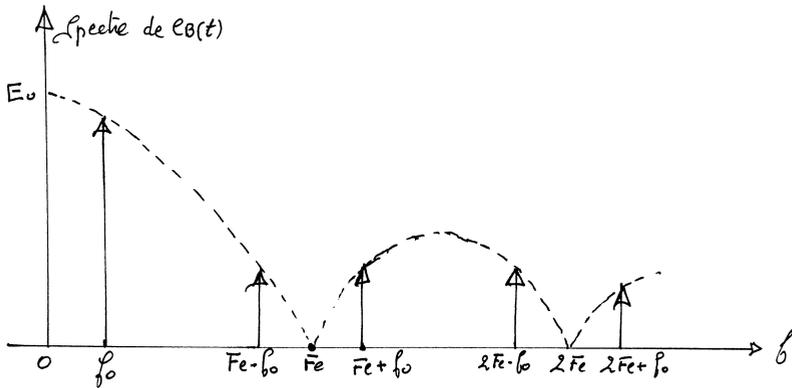
II-4- $B(f) = T_e \cdot \frac{|\sin \pi f T_e|}{|\pi f T_e|}$



II-5-1-



II-5-2



II-5-3- Il est nécessaire que $f_0 < F_c - f_0$ soit $f_0 < F_c/2$ condition de Shannon.

III-CONVERTISSEUR ANALOGIQUE-NUMERIQUE A CAPACITES COMMUTEES

III-1-
$$Q = - [C_0 \cdot g(nT_c) + C_0 \cdot g(nT_c) + 2 \cdot C_0 \cdot g(nT_c) + 2^2 \cdot C_0 \cdot g(nT_c) + \dots + 2^7 \cdot C_0 \cdot g(nT_c)]$$

$$= - 256 \cdot C_0 \cdot g(nT_c)$$

III-2- Le courant circulant vers l'entrée + étant nul, la charge Q reste constante .

III-3- Pour le condensateur C_i , $q_i = C_i \cdot V_+$ si $\varepsilon_i = 0$

$$q_i = C_i \cdot (V_+ - V_{ref}) \quad \text{si } \varepsilon_i = 1$$

$$Q = -256 \cdot C_0 \cdot g(nT_e) = C_0 \cdot V_+ + \sum_{i=0}^7 q_i = 256 \cdot C_0 \cdot V_+ - [\varepsilon_0 \cdot C_0 + 2 \cdot \varepsilon_1 \cdot C_0 + \dots + 2^7 \cdot \varepsilon_7 \cdot C_0] \cdot V_{ref}$$

$$\text{Soit : } g(nT_e) = -V_+ + [\varepsilon_0 + 2 \cdot \varepsilon_1 + \dots + 2^7 \cdot \varepsilon_7] \cdot V_{ref} / 256$$

III-4- Pour $V_+ = 0$, $g(nT_e) = [\varepsilon_0 + 2 \cdot \varepsilon_1 + \dots + 2^7 \cdot \varepsilon_7] \cdot V_{ref} / 256$

Cette relation fait apparaître le nombre $e_n = [\varepsilon_0 + 2 \cdot \varepsilon_1 + \dots + 2^7 \cdot \varepsilon_7]$ image de la tension $g(nT_e)$.

III-5- Placer sur les interrupteurs le nombre $M = 128$ et mémoriser l'incrément $I = 128$

Effectuer alors les opérations suivantes:

- diviser l'incrément par 2 (rotation à droite).
- additionner ou soustraire l'incrément à M suivant l'état de la sortie du comparateur
- placer le nombre M sur les interrupteurs

jusqu'à ce que l'incrément soit < 1

IV-CONVERTISSEUR NUMERIQUE ANALOGIQUE

IV-1- $e_n = [\varepsilon_0 + 2 \cdot \varepsilon_1 + \dots + 2^{N-1} \cdot \varepsilon_{N-1}]$

$$\text{IV-2- Loi des noeuds au point } A_0 : \frac{V_{A1} - V_{A0}}{R} = \frac{V_{A0}}{2R} + \frac{V_{A0}}{2R} \quad \text{soit } V_{A1} = 2 \cdot V_{A0}$$

$$\text{Loi des noeuds au point } A_1 : \frac{V_{A2} - V_{A1}}{R} = \frac{V_{A1}}{2R} + \frac{V_{A1} - V_{A0}}{R} \quad \text{soit } V_{A2} = 2^2 \cdot V_{A0}$$

$$\text{IV-3- Loi des noeuds au point } A_i : \frac{V_{A(i+1)} - V_{Ai}}{R} = \frac{V_{Ai}}{2R} + \frac{V_{Ai} - V_{A(i-1)}}{R}$$

$$\text{soit : } V_{A(i+1)} = 2,5 \cdot V_{Ai} - V_{A(i-1)}$$

IV-4- Si $V_{Ai} = 2^i \cdot V_{A0}$ et $V_{A(i-1)} = 2^{i-1} \cdot V_{A0}$, il vient :

$$V_{A(i+1)} = (2 + 0,5) \cdot 2^i \cdot V_{A0} - 2^{i-1} \cdot V_{A0} = 2^{i+1} \cdot V_{A0}$$

Si la relation de récurrence est vraie à l'ordre i et $i - 1$, elle est vérifiée à l'ordre $i + 1$

Comme elle est vraie aux ordres 1 et 2, la relation de récurrence $V_{Ai} = 2^i \cdot V_{A0}$ est vérifiée quelque soit i .

IV-5- $J_1 = \varepsilon_0 \cdot V_{A0} / 2R + \dots + \varepsilon_{N-1} \cdot V_{A(N-1)} / 2R = (V_{A0} / 2R) \cdot [\varepsilon_0 + \dots + \varepsilon_{N-1} \cdot 2^{N-1}]$

$$\text{Comme } V_0 = V_{A(N-1)} = 2^{N-1} \cdot V_{A0}, \quad V_0 = \frac{V_0}{2^N \cdot R} [\varepsilon_0 + \dots + \varepsilon_{N-1} \cdot 2^{N-1}]$$

$$\text{IV-6-1- } V_1 = -R \cdot J_1 = \frac{-V_0}{2^N} [\varepsilon_0 + \dots + \varepsilon_{N-1} \cdot 2^{N-1}] = -V_0 \cdot e_w / 2^N$$

IV-6-2- Pour obtenir un quantum de 10 mV, il faut que $V_0 / 2^N = 10\text{mV}$; soit $V_0 = 2,56$ Volts

IV-7-1- Les valeurs des potentiels V_{Ai} restent inchangées et

$$J_1 = \varepsilon_{N-1} \cdot \frac{2^{N-1} \cdot V_{A0}}{2.R.(1+x)} + \varepsilon_{N-2} \cdot \frac{2^{N-2} \cdot V_{A0}}{2.R.(1-x)} + \dots + \varepsilon_0 \cdot \frac{V_{A0}}{2.R.(1-x)}$$

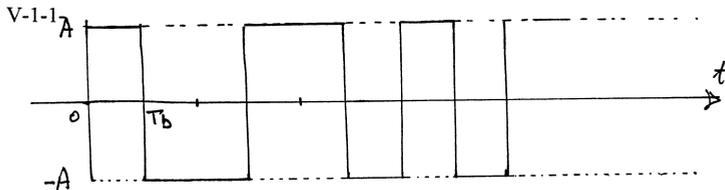
$$V_1 = - (V_0/2^N) \cdot (1-x) \cdot \left[\frac{\varepsilon_{N-1} \cdot 2^{N-1}}{1+x} + \frac{\varepsilon_{N-2} \cdot 2^{N-2} + \dots + \varepsilon_0}{1-x} \right]$$

$$= - (V_0/2^N) \cdot \left[\varepsilon_{N-1} \cdot 2^{N-1} \cdot \frac{1-x}{1+x} + \varepsilon_{N-2} \cdot 2^{N-2} + \dots + \varepsilon_0 \right]$$

IV-7-2- $V_1 - V_i = (V_0/2^N) \cdot \varepsilon_{N-1} \cdot 2^{N-1} \cdot \left[1 - \frac{1-x}{1+x} \right] = V_0 \cdot \varepsilon_{N-1} \cdot \frac{x}{1+x}$

IV-7-3- $V_0 \cdot \frac{x}{1+x} < 1/4 \cdot \frac{V_0}{2^N}$ soit : $x < \frac{1}{2^{N+2} - 1} = 2^{10} - 1 = 0,1 \%$

V-TRANSMISSION DU SIGNAL NUMERIQUE



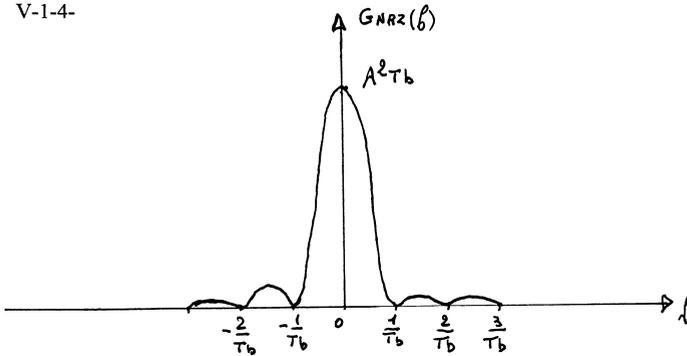
V-1-2- $P = \lim_{T \rightarrow +\infty} (1/T) \int_{-T/2}^{T/2} A^2 \cdot dt = A^2$

V-1-3- $S_{NRZ}(f) = \int_0^{T_b} A \cdot e^{-2\pi j f t} dt$

$$= A \cdot \left[\frac{e^{-2\pi j f t}}{-2\pi \cdot j \cdot f} \right]_0^{T_b} = A \cdot e^{-\pi j f T_b} \cdot \frac{e^{\pi j f T_b} - e^{-\pi j f T_b}}{2\pi \cdot j \cdot f} = A \cdot e^{-\pi j f T_b} \cdot T_b \cdot \frac{\sin \pi \cdot f \cdot T_b}{\pi \cdot f \cdot T_b}$$

$$G_{NRZ}(f) = A^2 \cdot T_b \cdot \left[\frac{\sin \pi \cdot f \cdot T_b}{\pi \cdot f \cdot T_b} \right]^2$$

V-1-4-



V-1-5- Puissance normalisée dans la bande $[0, 1/T_b]$:

$$\int_{-1/T_b}^{1/T_b} A^2 T_b \left[\frac{\sin \pi f T_b}{\pi f T_b} \right]^2 df \quad \text{En posant } \pi f T_b = x$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} (A^2/\pi) \left[\frac{\sin x}{x} \right]^2 dx = 0,91 A^2$$

91 % de la puissance du signal N.R.Z. est transmise dans la bande de fréquence $[0, 1/T_b]$
 C'est la bande fréquentielle nécessaire pour transmettre le signal N.R.Z.

V-1-6- Le codage N.R.Z. n'est pas adapté à ce type de canal car il est nécessaire de transmettre le continu

V-1-7- Il n'y a pas de composante spectrale à la fréquence $1/T_b$. Il sera donc difficile de récupérer le rythme d'émission.

V-1-8-a- 7 bits pour 128 niveaux plus 1 bit de contrôle soit 8 bits.

V-1-8-b- Pour chaque voie on prend 8000 échantillons par seconde. pour les 36 voies on prend $36 \cdot 8000 = 288000$ échantillons par seconde, c'est à dire $288 \cdot 10^3 \cdot 8 = 2,3 \cdot 10^6$ bits
 La durée de chaque motif devra donc être inférieure à $10^{-6}/2,3 = 0,43 \mu\text{sec}$

V-1-8-c- La bande fréquentielle encombrée par le signal s'étend de 0 à 2.3 MHz

V-1-8-d- Fréquence maximale du signal à transmettre $f_M < F_0/2 = \frac{1}{36 \cdot 8 \cdot T_B} = \frac{\text{Bande Pass}}{576}$

V-2-Signal N.R.Z. P.S.K. cohérent

$$\begin{aligned}
 \text{V-2-1- } S(f) &= A/(2.j) \cdot \left[\int_0^{T_b} e^{-2\pi j(f-F_c)t} \cdot e^{j\varphi} \cdot dt - \int_0^{T_b} e^{-2\pi j(f+F_c)t} \cdot e^{j\varphi} \cdot dt \right] \\
 &= \frac{A}{2.j} \cdot \left[\frac{1 - e^{-2\pi j(f-F_c)T_b}}{2\pi j(f-F_c)} \cdot e^{j\varphi} - \frac{1 - e^{-2\pi j(f+F_c)T_b}}{2\pi j(f+F_c)} \cdot e^{j\varphi} \right] \\
 &= \frac{A}{2.j} \cdot \left[\frac{1 - e^{-2\pi jfT_b}}{2\pi j(f-F_c)} \cdot e^{j\varphi} - \frac{1 - e^{-2\pi jfT_b}}{2\pi j(f+F_c)} \cdot e^{j\varphi} \right] \quad \text{car } e^{2\pi jF_cT_b} = 1 \\
 &= \frac{A}{2.j} \cdot e^{j\varphi} \cdot \sin \pi f T_b \cdot \left[\frac{e^{j\varphi}}{\pi(f-F_c)} - \frac{e^{j\varphi}}{\pi(f+F_c)} \right] \\
 &= \frac{A}{2.j \cdot \pi \cdot (f^2 - F_c^2)} \cdot e^{j\varphi} \cdot \sin \pi f T_b \cdot [f \cdot (e^{j\varphi} - e^{-j\varphi}) + F_c \cdot (e^{j\varphi} + e^{-j\varphi})] \\
 &= \frac{A}{\pi \cdot (f^2 - F_c^2)} \cdot e^{j\varphi} \cdot \sin \pi f T_b \cdot [f \cdot \sin \varphi - j \cdot F_c \cdot \cos \varphi]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{V-2-2- } G_{\text{PSK}}(f) &= \frac{A^2}{\pi^2 \cdot T_b \cdot (F_c^2 - f^2)^2} \cdot \sin^2 \pi f T_b \cdot [f^2 \cdot \sin^2 \varphi + F_c^2 \cdot \cos^2 \varphi] \\
 &= \frac{A^2}{\pi^2 \cdot a^4} \cdot \frac{T_b^3}{(1 - f^2/F_c^2)^2} \cdot [F_c^2 \cdot \cos^2 \varphi + f^2 \cdot \sin^2 \varphi]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{V-2-3- } \text{Pour } f = a/T_b = F_c, \text{ en posant } x = f - F_c, G_{\text{PSK}}(x) &= \frac{A^2 \cdot T_b^3 \cdot F_c^2}{\pi^2 \cdot a^4} \cdot \frac{\sin^2 \pi(x + F_c) \cdot T_b}{(x + F_c)^2 [1 - \frac{F_c^2}{(x + F_c)^2}]^2} \\
 G_{\text{PSK}}(x) &= \frac{A^2 \cdot T_b^3 \cdot F_c^6}{\pi^2 \cdot a^4} \cdot \frac{\sin^2 \pi \cdot x \cdot T_b}{[2 \cdot x \cdot F_c + x^2]^2} \approx \frac{A^2 \cdot T_b^3 \cdot F_c^6 \cdot (\pi \cdot x \cdot T_b)^2}{\pi^2 \cdot a^4 \cdot 4 \cdot x^2 \cdot F_c^2} = \frac{A^2 \cdot T_b}{4}
 \end{aligned}$$

$G_{\text{PSK}}(f)$ s'annule pour $f = k/T_b$ sauf pour $k = +5$ ou -5 pour lequel on obtient le lobe central, ce qui justifie les largeurs des lobes latéraux et du lobe central.

V-2-4- Pour $\varphi = \pi/2$ $s(t)$ présente une discontinuité de π à chaque transition entre les états '0' et '1', le signal encombre donc une plage de fréquence plus large

V-2-5- La bande fréquentielle nécessaire à la transmission s'étend de $F_c - 1/T_b$ à $F_c + 1/T_b$

VI-RECEPTION DU SIGNAL NUMERIQUE

VI-1- La puissance normalisée du bruit doit vérifier la relation : $\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\eta/2).df$

Elle serait infinie si la bande passante de bruit était infinie ce qui conduit à définir une bande passante de bruit F_n telle que

$$\sigma^2 = \int_{-F_n}^{F_n} (\eta/2).df = \eta.F_n$$

VII-2- Probabilité p_0 d'observer un '0' = 0,5
 Probabilité p_1 d'observer un '1' = 0,5
 Probabilité d'erreur : $p_e = p_0.p_{e0} + p_1.p_{e1} = 0,5.(p_{e0} + p_{e1})$

VI-3- p_{e1} , probabilité pour que le bruit à l'instant t_a soit supérieur à U est donnée par:

$$p_{e1} = \int_U^{+\infty} p(x).dx = \int_U^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}.\sigma} \exp[-x^2/(2\sigma^2)].dx$$

p_{e0} , probabilité pour que le bruit à l'instant t_a soit inférieur à $-U$ est donnée par:

$$p_{e0} = \int_{-\infty}^{-U} p(x).dx = \int_{-\infty}^{-U} \frac{1}{\sqrt{2\pi}.\sigma} \exp[-x^2/(2\sigma^2)].dx$$

En effectuant les changements de variable $z = \frac{x}{\sqrt{2}.\sigma}$ dans p_{e0} et $z' = \frac{-x}{\sqrt{2}.\sigma}$ dans p_{e1}

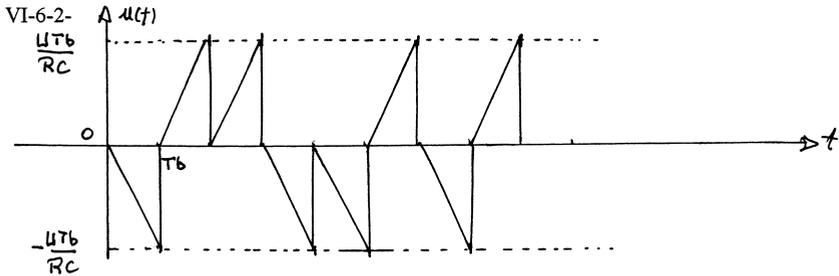
$$p_{e1} = (1/\sqrt{\pi}). \int_{U/\sqrt{2}.\sigma}^{+\infty} \exp(-z^2).dz \quad \text{et} \quad p_{e0} = (1/\sqrt{\pi}). \int_{-\infty}^{-U/\sqrt{2}.\sigma} \exp(-z'^2).dz' = p_{e0}$$

Soit $p_{e0} = p_{e1} = (1/2).erfc(U/\sqrt{2}.\sigma)$

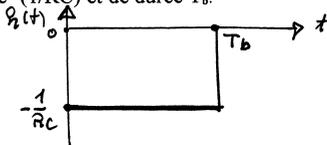
VI-4- $p_e = (1/2).erfc(U/\sqrt{2}.\sigma)$

VI-5- $x = 3,54$; $p_e = 2,9.10^{-7}$ Pour une transmission de 10^8 bits il y a 30 bits erronés.

VI-6-1- $y(t) = -R.C.du/dt$ soit $u(t) = -\frac{U}{R.C} .t$ pour un '0' et $U(T_b) = -\frac{U.T_b}{R.C}$
 $y(t) = -R.C.du/dt$ soit $u(t) = \frac{U}{R.C} .t$ pour un '1' et $U(T_b) = \frac{U.T_b}{R.C}$



VI-6-3- La réponse du système de la figure13 à une impulsion de Dirac d'intensité unité est un créneau d'amplitude $-(1/RC)$ et de durée T_b .



VI-6-4-
$$H(f) = \int_0^{T_b} -(1/RC)e^{-2\pi jft} dt = (1/RC) \frac{e^{-2\pi jfT_b} - 1}{2\pi jf} = - (1/RC) \frac{e^{-\pi jfT_b}}{\pi f} \sin \pi f T_b$$

VI-6-5-
$$\sigma_s^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\eta/2) |H(f)|^2 df = \int_{-\infty}^{+\infty} (\eta/2) (T_b/RC)^2 \frac{\sin^2 \pi f T_b}{(\pi f T_b)^2} df$$

En effectuant le changement de variable $\pi f T_b = x$,

$$\sigma_s^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\eta T_b / 2\pi) (1/RC)^2 \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = (\eta T_b) / (2.R^2.C^2)$$

VI-6-6- Dans l'expression de la probabilité d'erreur de la question VII-4, par remplacement de σ par σ_s et U par $(U T_b / RC)$ il vient:

$$pe = (1/2) \operatorname{erfc}\left(\frac{U T_b / \sqrt{2} RC}{R.C. \sqrt{2} \sqrt{\eta T_b}}\right) = (1/2) \operatorname{erfc}\left(\frac{U \sqrt{T_b / \eta}}{\sqrt{2} R.C.}\right) = (1/2) \operatorname{erfc}\left(\sqrt{U^2 T_b / \eta}\right)$$

et $U^2 T_b$ est l'énergie normalisée d'un motif.

VII-MODULATION A QUATRE ETATS DE PHASE

VII-1- Emission

VII-1-1- $s(t) = k A_c [a(t) \cos 2\pi F_c t + b(t) \sin 2\pi F_c t]$

Pour $a(t) = b(t) = A$, $s(t) = k A_c A [\cos 2\pi F_c t + \sin 2\pi F_c t]$
 $= k A_c A \sqrt{2} \cos(2\pi F_c t + \pi/4)$

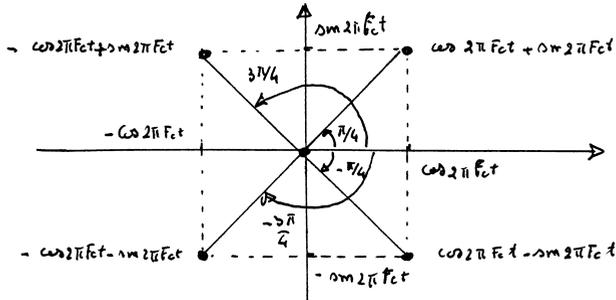
Pour $a(t) = A$ et $b(t) = -A$, $s(t) = k.A_c.A. [\cos 2\pi.F_c.t - \sin 2\pi.F_c.t]$
 $= k.A_c.A. \cdot \sqrt{2}.\cos(2\pi.F_c.t - \pi/4)$

Pour $a(t) = -A$ et $b(t) = A$, $s(t) = k.A_c.A. [-\cos 2\pi.F_c.t + \sin 2\pi.F_c.t]$
 $= k.A_c.A. \cdot \sqrt{2}.\cos(2\pi.F_c.t + 3\pi/4)$

Pour $a(t) = -A$ et $b(t) = -A$, $s(t) = -k.A_c.A. [\cos 2\pi.F_c.t + \sin 2\pi.F_c.t]$
 $= k.A_c.A. \cdot \sqrt{2}.\cos(2\pi.F_c.t - 3\pi/4)$

$\theta = \pi/4, -\pi/4, 3\pi/4, -3\pi/4$

On pourra admettre une solution graphique conformément au schéma ci dessous



VII-1-2- $s(t) = k.A_c.a(t).\cos 2\pi.F_c.t + k.A_c.b(t).\sin 2\pi.F_c.t$
 Somme de deux signaux N.R.Z. P.S.K.

VII-1-3- $s^2(t) = k^2.A_c^2.[A^2.\cos^2 2\pi.F_c.t + A^2.\sin^2 2\pi.F_c.t + a(t).b(t).\sin 4\pi.F_c.t]$

Les '0' et les '1' étant équiprobables sur $a(t)$ et $b(t)$, $\overline{a(t).b(t).\sin 4\pi.F_c.t} = 0$
 et $\overline{s^2(t)} = k^2.A_c^2.A^2$

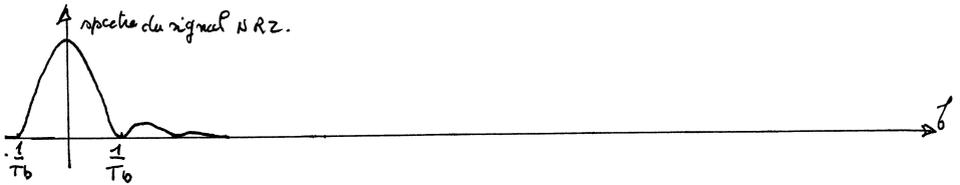
VII-1-4- La densité spectrale de puissance de $s(t)$ est la somme des densités spectrales de deux signaux N.R.Z. P.S.K. qui encombrant une bande de fréquence s'étendant de $F_c - 1/T_b$ à $F_c + 1/T_b$.

VII-2-Démodulateur

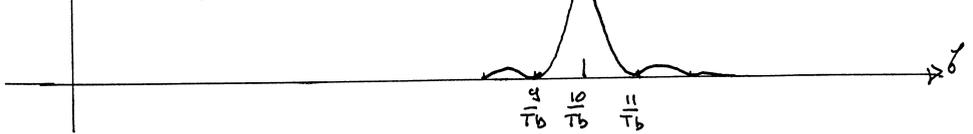
VII-2-1- $a'(t) = k^2.A_c^2.[a(t).\cos^2 2\pi.F_c.t + b(t).\cos 2\pi.F_c.t.\sin 2\pi.F_c.t]$
 $= (k^2.A_c^2/2).a(t)$ (signal N.R.Z.)
 $+ (k^2.A_c^2/2).a(t).\cos 2\pi.2.F_c.t$ (signal N.R.Z. P.S.K. centré sur $2.F_c$)
 $+ (k^2.A_c^2/2).b(t).\sin 2\pi.2.F_c.t$ (signal N.R.Z. P.S.K. centré sur $2.F_c$)

$b'(t) = k^2.A_c^2.[b(t).\sin^2 2\pi.F_c.t + a(t).\cos 2\pi.F_c.t.\sin 2\pi.F_c.t]$
 $= (k^2.A_c^2/2).b(t)$ (signal N.R.Z.)
 $- (k^2.A_c^2/2).b(t).\cos 2\pi.2.F_c.t$ (signal N.R.Z. P.S.K. centré sur $2.F_c$)
 $+ (k^2.A_c^2/2).a(t).\sin 2\pi.2.F_c.t$ (signal N.R.Z. P.S.K. centré sur $2.F_c$)

VII-2-2-



Spectre du signal NRZ P.S.K.



VII-2-3- Les signaux N.R.Z. P.S.K. encombrant une bande fréquentielle s'étendant de $2.F_c - 1/T_b$ à $2.F_c + 1/T_b = 11/T_b$, alors que les signaux N.R.Z. encombrant une bande fréquentielle s'étendant de 0 à $1/T_b$. En calant les filtres passe bas entre $1/T_b$ et $9/T_b$, il est donc possible d'isoler les signaux $(k^2.A_c^2/2).a(t)$ et $(k^2.A_c^2/2).b(t)$ et de reconstituer ainsi les signaux $a(t)$ et $b(t)$.

VII-3-Détection de la porteuse

VII-3-1- $s(t) = k.A_c.[a(t).cos 2.\pi.F_c.t + b(t).sin 2.\pi.F_c.t]$

En négligeant le temps de réponse du déphaseur lors des transitions de $a(t)$ et $b(t)$,

$$c(t) = k.A_c.[a(t).cos (2.\pi.F_c.t - \pi/2) + b(t).sin (2.\pi.F_c.t - \pi/2)]$$

$$= k.A_c.[a(t).sin 2.\pi.F_c.t - b(t).cos 2.\pi.F_c.t] \text{ d'où l'on déduit}$$

$$x(t) = k.[b(t).s(t) + c(t).a(t)]$$

$$= k^2.A_c.[a(t).b(t).cos 2.\pi.F_c.t + b^2(t).sin 2.\pi.F_c.t + a^2(t).sin 2.\pi.F_c.t - a(t).b(t).cos 2.\pi.F_c.t]$$

$$= k^2.A_c.[a^2(t) + b^2(t)]. sin 2.\pi.F_c.t = 2.k.A_c.A^2. sin 2.\pi.F_c.t$$

car les signaux $a(t)$ et $b(t)$ sont égaux à $+A$ ou à $-A$. ; $X = 2.k^2.A_c.A^2$

On reconstitue ainsi le signal $A_c. sin 2.\pi.F_c.t$.

VII-3-2-1-a- $z(t) = k.X.E_s. sin[2\pi F_c t + \varphi_E(t)]. cos[2\pi F_c t + \varphi_S(t)]$

$$= (k.X.E_s/2). [sin [2\pi F_c t + \varphi_E(t) + \varphi_S(t)] + sin [\varphi_E(t) - \varphi_S(t)]]$$

La fréquence instantanée du premier terme est $| 2.F_c + (1/2\pi)[d\varphi_E(t)/dt + d\varphi_S(t)dt] |$

La fréquence instantanée du deuxième terme est $| (1/2\pi)[d\varphi_E(t)/dt - d\varphi_S(t)dt] |$

$$\left| \frac{d\varphi_S(t)}{dt} \right| \ll F_c \text{ et } \left| \frac{d\varphi_E(t)}{dt} \right| \ll F_c .$$

La fréquence instantanée du premier terme est voisine de $2.F_c$.

La fréquence instantanée du deuxième terme est $| (1/2\pi)[d\varphi_E(t)/dt - d\varphi_S(t)dt] | \ll 2.F_c$.

VII-3-2-1-b- Le filtre passe bas élimine le premier terme et $u_d(t)$ s'écrit:

$$u_d(t) = (k.X.E_s/2) \cdot \sin[\varphi_E(t) - \varphi_s(t)] \simeq (k.X.E_s/2) \cdot [\varphi_E(t) - \varphi_s(t)] = (1/k_0) \cdot d\varphi_s(t)/dt$$

$$d'ou \ d\varphi_s(t)/dt = M \cdot [\varphi_E(t) - \varphi_s(t)] \text{ avec } M = k.k_0.X.E_s/2$$

VII-3-2-2- Dans l'équation différentielle précédente il faut remplacer X par $v(t)$ et $\varphi_E(t)$ par 0
d'ou $d\varphi_s(t)/\varphi_s(t) = - [k.k_0.E_s.v(t)/2] \cdot dt$

$$\text{En posant } y(t) = \int v(t) \cdot dt, \quad \varphi_s(t) = C \cdot \exp[-k.k_0.E_s.y(t)/2]$$

C est la constante d'intégration. Sachant que $v(t) = dy(t)/dt > 0$, la fonction $y(t)$ est constamment croissante et $\varphi_s(t)$ tend rapidement vers 0.

La tension $e_s(t)$ devient alors peu différente de $E_s \cdot \cos 2.\pi.F_c.t$, ce qui permet de reconstituer la porteuse.

SECOND PROBLÈME

ÉLECTROTECHNIQUE

PARTIE I : COMMANDE DES CONVERTISSEURS MONOPHASE

1. Modélisation du convertisseur

1.1 Fonctions de connexion

Question 1.1 :

Dans le cas où les grandeurs de source u_s et i_s ne sont pas nulles, il y a toujours un et un seul interrupteur qui conduit d'où la relation :

$$f_{11} + f_{12} = 1$$

1.2 Analyse du fonctionnement d'une cellule de commutation

Question 1.2a : Justifier le choix de cet interrupteur.

Le courant qui passe dans l'interrupteur K_{ci} correspond, soit au courant i_s ou à son opposé. Dans la mesure où le courant de source peut être positif ou négatif, il est nécessaire que l'interrupteur soit bidirectionnel en courant. Dans l'hypothèse où la source de tension est unidirectionnelle, l'interrupteur est aussi unidirectionnelle en tension. Par hypothèse, l'interrupteur est bicommandable, on en déduit donc qu'il s'agit d'un transistor en antiparallèle avec une diode.

Question 1.2b :

$t_{01T} : (B_{11} = 1)(u_s > e)$	$t_{02T} : B_{12} = 1$
$t_{1D0} : (i_s \downarrow 0)(B_{11} = 0)$	$t_{2D0} : (i_s \uparrow 0)(B_{12} = 0)$
$t_{1T1D} : i_s \uparrow 0$	$t_{2T2D} : i_s \downarrow 0$
$t_{1D1T} : (i_s \downarrow 0)(B_{11} = 1)$	$t_{2D2T} : (i_s \uparrow 0)(B_{12} = 1)$
$t_{1T2D} : B_{11} = 0$	$t_{2T1D} : B_{12} = 0$
$t_{2D1T} : B_{11} = 1$	$t_{1D2T} : B_{12} = 1$
$t_{01D} : (e \uparrow u_s)$	

Question 1.2c :

Place 1D et 1T : $f_{11} = 1, f_{12} = 0$;

Place 2D et 2T : $f_{12} = 1; f_{11} = 0$

Question 1.2d :

On distingue deux natures de commutation.

- L'une peut être considérée comme spontanée : celle-ci est conditionnée par le changement de signe du courant.
- L'autre est commandée et pilotée par la commande des interrupteurs (B_{11}, B_{12})

Question 1.2e :

cf. document réponse

Question 1.2f :

Si la commande des interrupteurs B_{c1} et B_{c2} est strictement complémentaire, l'état des interrupteurs est identique à celui des commandes. Dans ces conditions, les réseaux de Petri ne sont plus nécessaires à la description du système. Il est clair qu'il s'agit d'un modèle idéalisé négligeant tous les phénomènes intervenant au moment de la commutation.

2. Association de deux cellules de commutation*2.1 Fonctions de conversion***Question 2.1 :**

- Application de la loi des nœuds :

$$i_m = -(i_{K_{11}} + i_{K_{21}})$$

d'où : $i_m = (f_{21} - f_{11})i_s$

- Application de la loi des mailles :

$$u_m = +v_{K_{11}} - v_{K_{21}}$$

soit : $u_m = (1 - f_{11})u_s - (1 - f_{21})u_s$

soit : $u_m = (f_{21} - f_{11})u_s$

*2.2 Définition des fonctions génératrices***3. Contrôle du courant de source***3.1 Détermination de la structure de la commande**3.2 Etude du générateur de connexion*

Question 3.2a :

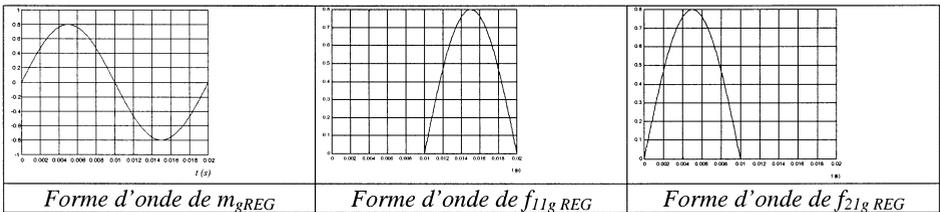
Une autre solution consiste à tester le signe de la fonction génératrice de conversion :

si $m_g \text{ REG} \geq 0$ alors $f_{21g \text{ REG}} = m_g \text{ REG}$ et $f_{11g \text{ REG}} = 0$

si $m_g \text{ REG} < 0$ alors $f_{11g \text{ REG}} = -m_g \text{ REG}$ et $f_{21g \text{ REG}} = 0$

Dans les deux cas, on respecte les contraintes sur les fonctions génératrices de connexion.

Question 3.2b :



3.3 Intérêt de la linéarisation.

On se propose d'étudier l'influence des ondulations de tension continue sur le courant.

Question 3.3a :

Sachant que : $u_m = m_g u_s$

Avec : $u_s = u_{s0} + u_{s2} \sin(2 \omega t - \varphi_u)$,

En régime établi, on suppose que m_g est constant et égal à m_{g0} .

On en déduit : $u_m = m_{g0} (u_{s0} + u_{s2} \sin(2\omega t - \varphi_u)) = m_{g0} u_{s0} + m_{g0} u_{s2} \sin(2\omega t - \varphi_u)$

On peut considérer la partie sinusoïdale comme une perturbation s'appliquant sur le processus et que le correcteur est sensé rejeté :

$p(t) = m_{g0} u_{s2} \sin(2\omega t - \varphi_u)$

Dans ces conditions, le courant aura une composante alternative de pulsation 2ω .

Question 3.3b :

On régime établi, on a :

$u_m = R i_s = 25 \text{ V}$

Sachant que $u_{s0} = 80 \text{ V}$, on en déduit que :

$m_{g0} = \frac{R i_s}{u_{s0}} = 0.3125$

Question 3.3c :

Sachant que le correcteur est choisi de manière à compenser le pôle du processus, on a :

$$\frac{i_s}{\varepsilon} = -\frac{K_{ci}}{s}$$

On en déduit que le gain K_{ci} doit être fixé à -50 pour que le système ait une dynamique de 50 rad/s

Question 3.3d :

La fonction de transfert $\frac{i_s}{p}$ est la suivante :

$$\frac{i_s}{p} = \frac{-1}{1 + \frac{K_{ci}}{s}(R + Ls)} = \frac{-s}{(R + Ls)(s + K_{ci})}$$

A la fréquence 628 rad/s, le gain de cette fonction de transfert est le suivant :

$$\left| \frac{i_s}{p}(j\omega) \right| = \frac{\omega}{\sqrt{R^2 + (L\omega)^2} \sqrt{\omega^2 + K_{ci}^2}} = 0.0778 \Omega^{-1}$$

Sachant que l'amplitude de $p(t)$ est de 2.5 V, on en déduit l'amplitude des oscillations à cette fréquence : 0.1946 A.

Question 3.3e :

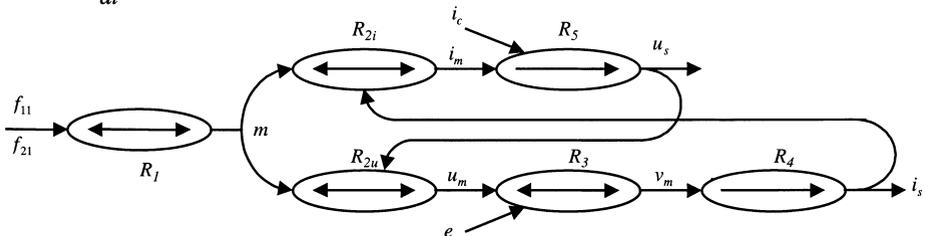
L'opération de division par la tension u_s permet d'éviter ces oscillations puisque les variations de tension sont prises en compte.

4. Application à la création d'un source de tension à absorption sinusoïdale de courant au réseau.

Question 4

Le graphe informationnel du système est modifié par l'introduction d'une nouvelle relation concernant l'évolution de la tension u_s .

$$R_5 \rightarrow C \frac{du_s}{dt} = i_m - i_c$$

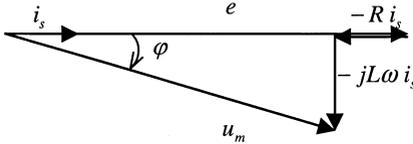


4.1 Calcul du taux d'ondulation de la tension continue.

Question 4.1 :

Sachant que l'on a : $e - \left(R i_s + L \frac{di_s}{dt} \right) = u_m$

On peut tracer, en régime établi, le diagramme de Fresnel suivant :



remarque : le diagramme n'est pas à l'échelle

La valeur efficace du fondamental de u_m est donc donnée par l'expression suivante :

$$U_m = \sqrt{(E - R i_s)^2 + (L \omega i_s)^2}$$

Numériquement : $U_m = 38 V$

Le calcul du niveau de tension est basé sur un bilan des puissances moyennes en considérant que le convertisseur est énergiquement neutre et en négligeant les pertes dans le condensateur

La puissance active à l'entrée du convertisseur est :

$$P_1 = U_m I_s \cos(\varphi)$$

La puissance au niveau de la charge est :

$$P_3 = u_{s0} i_{ch0}$$

On en déduit que la valeur de la tension se stabilise à un niveau :

$$u_{s0} = \frac{U_m I_s \cos(\varphi)}{i_{ch0}}$$

Numériquement : $u_{s0} = 75 V$

Question 4.1b :

Compte tenu des hypothèses simplificatrices, on peut écrire pour le bilan des puissances instantanée :

$$u_m(t) i_s(t) \approx i_m(t) u_{s0}$$

soit, pour $i_m(t)$:
$$i_m(t) \approx \frac{U_m I_s}{u_{s0}} (\cos(\varphi) - \cos(2\omega t - \varphi)) = i_{m0} + \hat{I}_{m2} (\cos(2\omega t - \varphi))$$

Numériquement : $i_m(t) \approx 0.5070 (\cos(\varphi) - \cos(2\omega t - \varphi))$

En régime permanent sinusoïdal, on peut alors écrire :

$$\hat{U}_{s2} \approx \frac{\hat{I}_{m2}}{2 C \omega}$$

Numériquement : $\hat{U}_{s2} \approx 8.07 V$

Les ondulations de la tension continue vont induire des harmoniques 3 dans le courant i_s .

4.2 Etude de la régulation de tension continue

Question 4.2a : $R_{us1} \rightarrow i_{m0} = \frac{E I_s}{u_s}$

$$R_{us2} \rightarrow i_{c0} = i_{m0} - i_{ch0}$$

$$R_{us3} \rightarrow C \frac{du_{s0}}{dt} = i_{c0}$$

Question 4.2b : $R_{cus1} \rightarrow I_{sREF} = \frac{u_s}{E} i_{m0REG}$

$$R_{cus2} \rightarrow i_{m0REG} = i_{c0REG} + i_{ch0}$$

$$R_{cus3} \rightarrow i_{c0REG} = C_u (u_{sREF} - u_{s0})$$

Question 4.2c : Si l'on néglige la dynamique de la boucle de courant, l'application d'un échelon sur i_{c0REG} conduit à appliquer un échelon sur le courant dans le condensateur i_c . Dans ces conditions, la tension augmente suivant une rampe dont la pente dépend de la valeur de la capacité.

Question 4.2d : Comme le montre la question précédente, le système se comporte comme un intégrateur, un simple correcteur proportionnel suffit pour contrôler la tension u_s .

Dans le cas où l'on ne dispose pas de mesure de courant de charge, il est indispensable d'ajouter une action intégrale pour compenser la perturbation.

**PARTIE II : MODELISATION ET COMMANDE
D'UN ONDULEUR DE TENSION TRIPHASE**

5. Modélisation du convertisseur

5.1 Modélisation en tension composée

Question 5.1 a : D'après la relation déterminée dans la partie précédente, on peut écrire :

$$m_{12g} = f_{11g} - f_{21g}$$

$$m_{23g} = f_{21g} - f_{31g}$$

Question 5.1 b :

D'après l'application de la loi des nœuds, on peut écrire :

$$i_m = f_{11g} i_{s1} + f_{21g} i_{s2} + f_{31g} i_{s3}$$

d'où :
$$i_m = (f_{11g} - f_{21g})i_{s1} + (f_{31g} - f_{21g})i_{s3}$$

on en déduit :
$$i_m = m_{12g} i_{s1} - m_{23g} i_{s3}$$

Question 5.1c : Etablir un tableau regroupant toutes les relations de la partie opérative du système (R_1, R_2, R_3, R_4) en correspondance avec les relations de la partie commande ($R_{c1}, R_{c2}, R_{c3}, R_{c4}$).

$R_1 \rightarrow \begin{cases} m_{12g} = f_{11g} - f_{21g} \\ m_{23g} = f_{21g} - f_{31g} \end{cases}$	$R_{c1} \rightarrow (f_{11g}, f_{21g}, f_{31g}) = R(m_{12g \text{ REG}}, m_{23g \text{ REG}})$
$R_2 \rightarrow \begin{cases} u_{m12} = m_{12g} u_s \\ u_{m23} = m_{23g} u_s \end{cases}$	$R_{c2} \rightarrow \begin{cases} m_{12g \text{ REG}} = \frac{u_{m12g \text{ REG}}}{u_s} \\ m_{23g \text{ REG}} = \frac{u_{m23g \text{ REG}}}{u_s} \end{cases}$
$R_3 \rightarrow \begin{cases} v_{m1} = \frac{1}{3}(2u_{m12} - u_{m23}) \\ v_{m2} = \frac{1}{3}(-u_{m12} + u_{m23}) \end{cases}$	$R_{c3} \rightarrow \begin{cases} u_{m12g \text{ REG}} = v_{m1g \text{ REG}} - v_{m2g \text{ REG}} \\ u_{m23g \text{ REG}} = v_{m2g \text{ REG}} - v_{m3g \text{ REG}} \end{cases}$
$R_4 \rightarrow \begin{cases} L \frac{di_{s1}}{dt} + R i_{s1} = -v_{m1} + e_1 \\ L \frac{di_{s2}}{dt} + R i_{s2} = -v_{m2} + e_2 \end{cases}$	$R_{c4} \rightarrow \begin{cases} v_{m1g \text{ REG}} = e_1 + C_i (i_{s1 \text{ REF}} - i_{s1}) \\ v_{m2g \text{ REG}} = e_2 + C_i (i_{s2 \text{ REF}} - i_{s2}) \end{cases}$

Question 5.1 d

$$m_{12g \text{ REG}} \geq 0 \quad m_{23g \text{ REG}} \leq 0 \quad \text{cas n}^\circ 1$$

$$m_{23g \text{ REG}} \geq 0 \quad m_{31g \text{ REG}} \leq 0 \quad \text{cas n}^\circ 2$$

$$m_{31g \text{ REG}} \geq 0 \quad m_{12g \text{ REG}} \leq 0 \quad \text{cas n}^\circ 3$$

		$f_{11g \text{ REG}}$	$f_{11g \text{ REG}}$	$f_{31g \text{ REG}}$
$m_{12g \text{ REG}} \geq 0$	$m_{23g \text{ REG}} \leq 0$ $m_{12g \text{ REG}} \geq 0$	$m_{12g \text{ REG}}$	0	$-m_{23g \text{ reg}}$
$m_{23g \text{ REG}} \geq 0$	$m_{31g \text{ REG}} \leq 0$	$-m_{31g \text{ REG}}$	$m_{23g \text{ REG}}$	0
$m_{31g \text{ REG}} \geq 0$	$m_{12g \text{ REG}} \leq 0$	0	$-m_{12g \text{ REG}}$	$m_{31g \text{ REG}}$

Question 5.1 e

A finir

5.2 *Modélisation en tension simple***Question 5.2a :**

La relation R'_1 est issue de l'association entre les relation R_1 et R_3 . En effet, compte tenu des définitions données, on peut écrire :

$$n_{1g} = \frac{1}{3} (2 m_{12g} - m_{23g})$$

$$n_{2g} = \frac{1}{3} (-m_{12g} + m_{23g})$$

On en déduit la relation R'_1 :

$$n_{1g} = \frac{1}{3} (2 f_{11g} - f_{21g} - f_{31g})$$

$$n_{2g} = \frac{1}{3} (-f_{11g} + 2 f_{21g} - f_{31g})$$

$$n_{3g} = -n_{1g} - n_{2g}$$

Comme précédemment, il existe une infinité de solution pour inverser la relation R'_j .

Question 5.2b :

Reportons les relations données dans la relation R'1, on trouve :

$$\frac{1}{3} (2(n_{1g\text{ REG}} + 0.5) - (n_{2g\text{ REG}} + 0.5) - (n_{3g\text{ REG}} + 0.5)) = n_{1g\text{ REG}}$$

$$\frac{1}{3} (-(n_{1g\text{ REG}} + 0.5) + 2(n_{2g\text{ REG}} + 0.5) - (n_{3g\text{ REG}} + 0.5)) = n_{2g\text{ REG}}$$

Ainsi les relations de conversion sont bien vérifiées.

5.3 *Comparaison des deux approches.***Question 5.3a :**

Pour que les fonctions de connexion ne saturant pas, l'amplitude maximale de \hat{N} est 0.5. On en déduit que l'amplitude maximale des fonctions génératrices de conversion composée est $\frac{\sqrt{3}}{2}$.

Question 5.3b :

Sachant que pour la commande précédente l'amplitude maximale pour les fonctions de conversion est 1, la première commande conduit à un gain de 15% sur la tension maximale délivrée par le convertisseur.

5.4 *Etude de la régulation de la source continue.*

On suppose que les courants triphasés sont asservis à des consignes sinusoïdales triphasées équilibrée. Le réglage de l'amplitude du courant absorbé au réseau triphasé permet de contrôler le niveau de la tension continue.

Question 5.4a :

La seule relation à modifier par rapport à la première partie est R_{us1} qui devient pour tenir compte du caractère triphasé de la source :

$$R_{us1} \rightarrow i_{m0} = \frac{3 E I_s}{u_s}$$

Question 5.4b :

La connexion du système à un réseau triphasé équilibré supprime la puissance fluctuante. Dans ces conditions, il n'y a plus de composante harmonique 2 sur la tension continue.

PARTIE III : COMMANDE DES CONVERTISSEURS MULTINIVEAUX

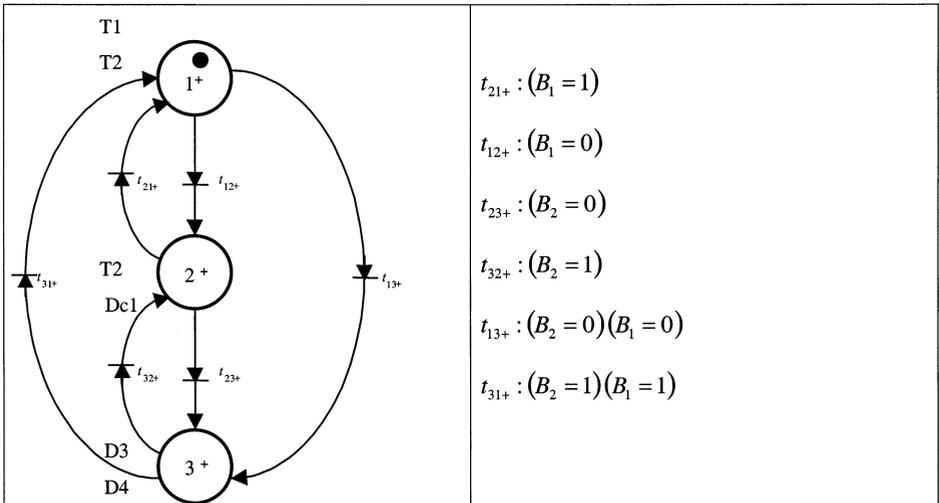
6. Modélisation des convertisseurs multiniveaux

6.1 Analyse du fonctionnement d'un bras

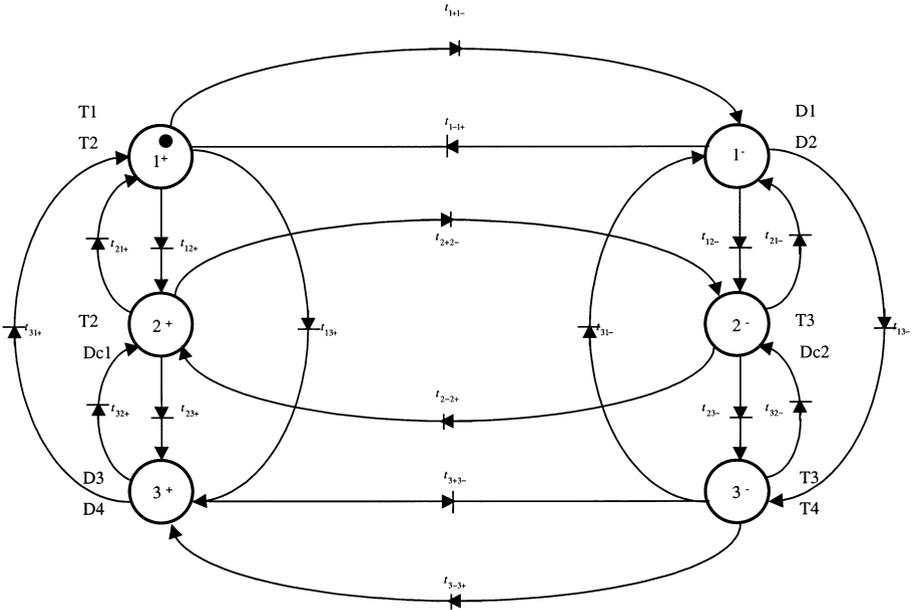
Question 6.1a :

- T1 et T2 commandés $v_{m1} = u_{s1} + u_{s2}$,
- T2 et T3 commandés $v_{m1} = u_{s2}$
- T3 et T4 commandés $v_{m1} = 0$.

Question 6.1b :



Question 6.1c :



Réseau de Petri dans le cas général :

On constate une parfaite symétrie entre les 2 côtés du réseau général

Toutes les conditions de transition de la partie '+' vers la partie '-' sont identiques et correspondent au changement de signe du courant i_s .

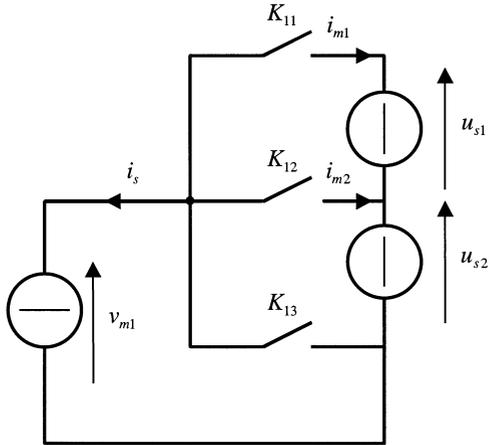
$$t_{1+1-} = t_{2+2-} = t_{3+3-} : \left(\begin{matrix} i_s \\ \downarrow \\ 0 \end{matrix} \right)$$

Le passage inverse correspond au changement de signe opposé :

$$t_{1-1+} = t_{2-2+} = t_{3-3+} : \left(\begin{matrix} i_s \\ \uparrow \\ 0 \end{matrix} \right)$$

Le réseau de Petri met clairement en évidence les semi-conducteurs qui conduisent dans chaque configuration.

Question 6.1d

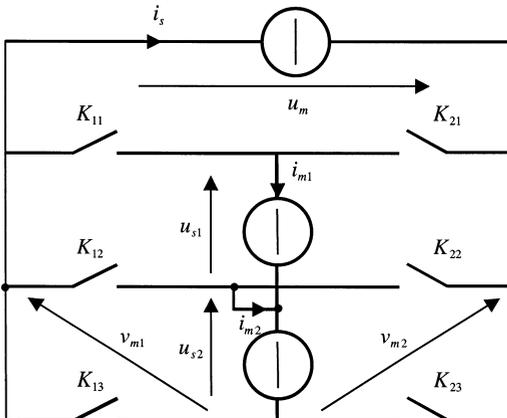


On a alors :

$$\begin{aligned}
 v_{m1} &= f_{11}(u_{s1} + u_{s2}) + f_{12} u_{s2} \\
 i_{m1} &= -f_{11} i_s \\
 i_{m2} &= -f_{12} i_s
 \end{aligned}$$

6.2. Analyse du fonctionnement du convertisseur

Question 6.2a :



Question 6.2b :

Sachant que : $u_m = v_{m2} - v_{m1}$,

on en déduit : $u_m = (f_{11} - f_{21})(u_{s2} + u_{s1}) + (f_{21} - f_{22})u_{s2}$

Il vient 7 niveaux pour la tension u_m : $u_{s2} + u_{s1}, u_{s2}, u_{s1}, 0, -u_{s1}, -u_{s2}, -(u_{s2} + u_{s1})$

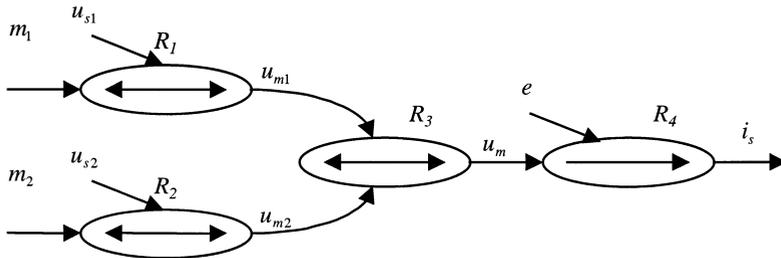
Ces niveaux sont équirépartis lorsque $u_{s1} = u_{s2}$. Dans ces conditions, il ne subsiste que 5 niveaux distincts.

Question 6.2c :

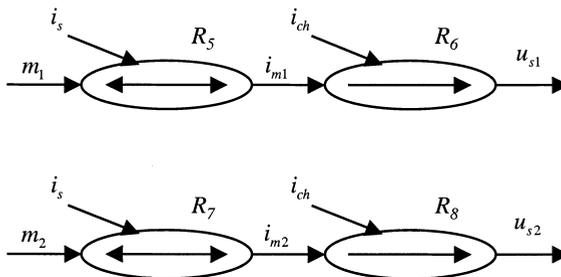
On a : $i_{m1} = (f_{11} - f_{21})i_s$
 $i_{m2} = (f_{21} - f_{22})i_s$

Compte tenu de la définition de m_1 et m_2 , on a : $m_1 = f_{11} - f_{21}$
 $m_2 = f_{21} - f_{22}$

Question 6.2d :



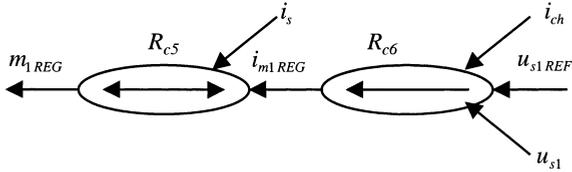
Graphe partiel entre le courant et les fonctions de conversion m_1 et m_2 .



Graphe partiel entre les tensions et les fonctions de conversion m_1 et m_2 .

6.3 Asservissement des grandeurs électriques.

Question 6.3a :



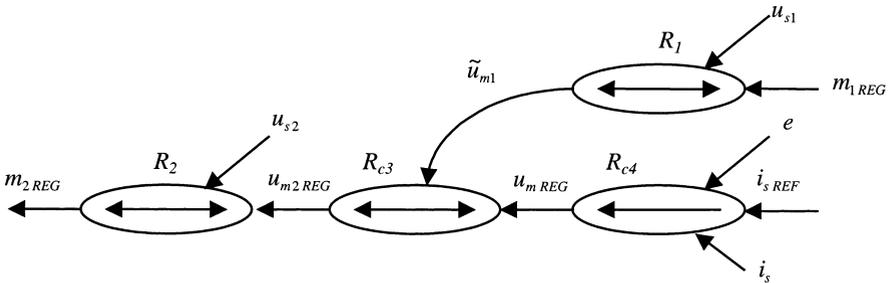
Question 6.3b :

On choisit de régler i_s par l'intermédiaire de m_2 . Ainsi le réglage de i_s se fait-il par action sur la tension u_{m2} . Dans ces conditions, la tension u_{m1} représente une perturbation qu'il faut compenser par la commande.

La grandeur $m_{1\text{REG}}$ étant déterminée par l'asservissement de u_{s1} , il est possible d'estimer la grandeur u_{m1} (\tilde{u}_{m1}) de la manière suivante :

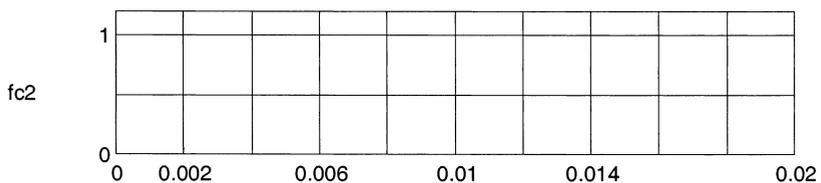
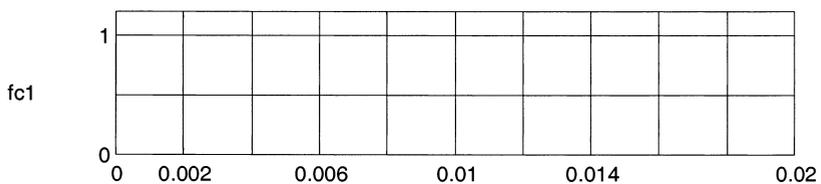
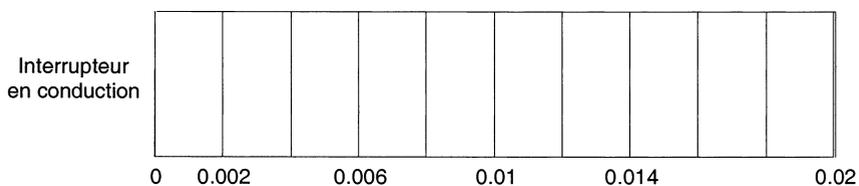
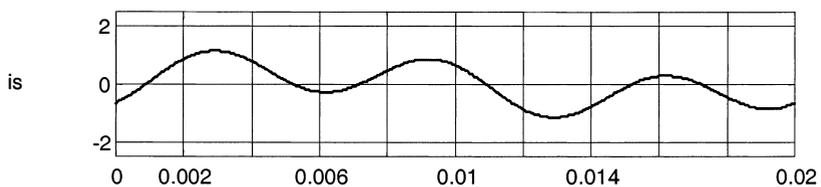
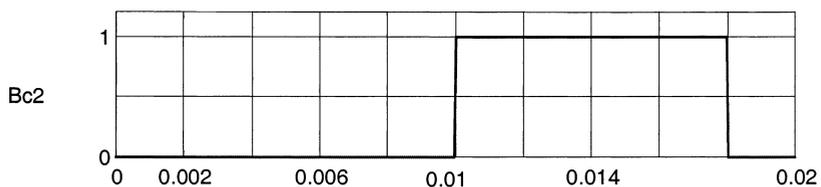
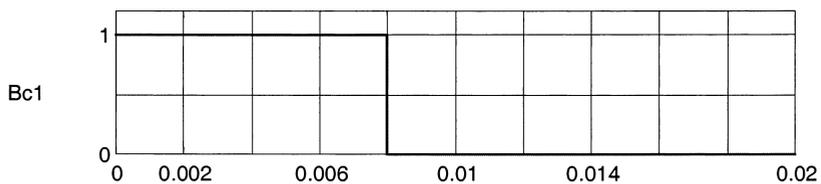
$$\tilde{u}_{m1} = m_{1\text{REG}} u_{s1}$$

Question 6.3c :



Contrôle du courant i_s par $m_{2\text{REG}}$.

DOCUMENT REPOSE n°1



CAPES de sciences physiques

Concours interne

SECTION PHYSIQUE ET CHIMIE

Épreuve de physique et chimie ♦ Session : 2001

PARTIE A

LE CARBONE ET QUELQUES COMPOSES.

1. L'élément « carbone »

1.1. Le symbole de l'élément carbone est C.

1.2. Z : nombre de protons dans le noyau de l'atome
pour le carbone $Z = 6$

1.3.1. Configuration électronique du carbone à l'état fondamental : $(K)^2 (L)^4$ ou $1s^2 2s^2 2p^2$

1.3.2. Place de cet élément dans la classification périodique à 18 colonnes : 2^e ligne - 14^e colonne

1.3.3. Les éléments placés à droite et à gauche du carbone dans le tableau périodique :
à droite l'azote N à gauche le bore B

1.4.1. Définition de la mole : quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes de carbone dans 0,012 kg de carbone 12 (les entités doivent être spécifiées).

1.4.2. $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

1.5. On détermine la date de certains manuscrits anciens par « datation au carbone 14 »

1.5.1. Le carbone 14 est un atome de carbone dont le noyau contient 8 neutrons, c'est un des isotopes de l'élément C.

1.5.2. On le représente par ${}^{14}_6\text{C}$.

1.5.3. Masse molaire atomique du carbone : $M = 0,989 \times 12,0 + (1-0,989) \times 13 = \underline{12,01 \text{ g.mol}^{-1}}$.

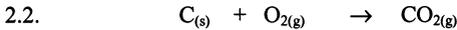
2. Réaction de combustion du carbone.

2.1. Expérience :

matériel : fusain, flacon O_2 , flamme, porter le fusain à l'incandescence

réactifs : carbone et dioxygène

observations : incandescence plus vive, test du dioxyde de carbone formé par le trouble de l'eau de chaux.



2.3. Si le comburant est en défaut, il peut se former du monoxyde de carbone CO .
Il est toxique : il bloque la fonction de transport de O₂ par l'hémoglobine en formant la carboxyhémoglobine.

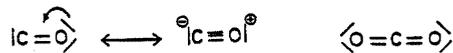
$$2.4. \quad n(\text{mol de C}) = m / M = 1 / 12,0 = 0,083 \text{ mol}$$

$$n(\text{mol de O}_2) = v / V_m \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad V_m = 22,4 \times 298 / 273 = 24,5 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n(\text{mol de O}_2) = 1 / 24,5 = 0,041 \text{ mol}$$

Les proportions ne sont pas stœchiométriques (réaction mole à mole), le carbone est en excès.

2.5. Formules de Lewis pour le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone :



3. Étude thermodynamique de l'équilibre de BOUDOUARD .

3.1. Nombres d'oxydation du carbone : C 0 CO₂ +(IV) CO +(II)
Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction (ici médiamutation ou amphotérisation).

$$3.2. \quad \Delta_r H^0 = 2 \Delta_f H^0(\text{CO}) - \Delta_f H^0(\text{C}) - \Delta_f H^0(\text{CO}_2) = 2(-110,5) - 0 - (-393,5)$$

$$\boxed{\Delta_r H^0 = +172,5 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

La réaction est donc endothermique.

3.3. Les facteurs de l'équilibre sont la pression, la température, et les fractions molaires des deux gaz (x_i ou p_i).

3.4. Loi d'action de masse : $K^0(T) = \prod_{\text{éq}} (p_i / p_0)^{\nu_i}$
d'où $K^0 = p^2(\text{CO}) / (p(\text{CO}_2) \times p_0)$ avec $p_0 = 1 \text{ bar}$

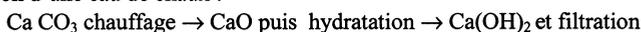
Lorsqu' on augmente la température à pression et composition constantes, on favorise la réaction endothermique : formation de CO donc évolution dans le sens (1).

$$3.5.1. \quad K = p^2(\text{CO}) / (p(\text{CO}_2) \times p_0) \quad \text{d'où} \quad p(\text{CO}_2) = 0,3^2 / 1,5 = 0,06 \text{ bar} \quad \boxed{p_{\text{totale}} = 0,36 \text{ bar}}$$

3.5.2. La température étant inchangée, K garde la même valeur :
avec $p(\text{CO}) = p \quad p^2 / (1 - p) = 1,5 \quad p^2 + 1,5p - 1,5 = 0$
 $\boxed{p(\text{CO}) = 0,69 \text{ bar et } p(\text{CO}_2) = 0,31 \text{ bar}}$

4. Solubilité du carbonate de calcium

4.1.1. Préparation d'une eau de chaux :



4.1.2. Chaux vive : oxyde de calcium CaO

Chaux éteinte : hydroxyde de calcium Ca(OH)₂

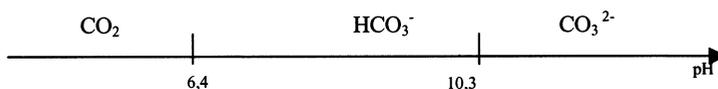
4.1.3. Expérience de caractérisation d'un gaz par l'eau de chaux : il s'agit de choisir une expérience permettant d'obtenir un dégagement de CO₂ (dégazage d'une eau minérale, ou combustion de composé carboné) et de le tester par l'eau de chaux : précipité de CaCO₃ trouble blanc.

4.1.4. Si on laisse barboter longuement ce gaz dans l'eau de chaux, le précipité se dissout.

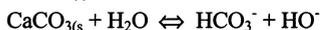
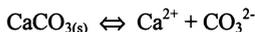
4.2.1. Définition de la solubilité d'un composé :

C'est la quantité de matière maximale de ce corps qu'on peut dissoudre pour obtenir 1L de solution saturée, à température donnée.

4.2.2. Diagramme de prédominance des espèces CO₂ (aq), HCO₃⁻, CO₃²⁻ en fonction du pH :



4.3.1. Équations bilans des réactions qui se produisent lors de la mise en solution du carbonate de calcium :



4.3.2. Le pH sera basique (CO₃²⁻ et HCO₃⁻ bases faibles prédominent).

4.3.3. Solubilité = $1,2 \times 10^{-4} \times 100 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} = 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (masse molaire de CaCO₃ = 100 g.mol⁻¹)

4.3.4. Produit de solubilité du carbonate de calcium : $K_{s1} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$

4.3.5. Le mélange réalisé correspond à 1 g.L⁻¹ donc valeur très supérieure à la solubilité massique.

Les réactions prépondérantes sont :



$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2] \quad \text{on néglige } [\text{CO}_2]$$

$$\text{d'après (2)} \quad [\text{HCO}_3^-] = [\text{HO}^-] = K_e/h \quad \text{avec } h = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_{a2} = (s - K_e/h) \cdot h / (K_e/h) \Rightarrow s h^2 - K_e h - K_{a2} K_e = 0 \Rightarrow h = 1,2 \times 10^{-10} \Rightarrow \text{pH} = 9,9$$

4.3.6. Calcul de pK_{s1} :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = s - K_e/h = 3,7 \times 10^{-5}$$

$$K_{s1} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 1,2 \times 10^{-4} \times 3,7 \times 10^{-5} = 4,4 \times 10^{-9} \Rightarrow \text{pK}_{s1} = 8,4$$

4.3.7. Calcul de la masse de précipité :

$$m_{\text{précipité}} = m_{\text{CaCO}_3 \text{ introduit}} - m_{\text{CaCO}_3 \text{ en solution}}$$

$$n(\text{CaCO}_3 \text{ non précipité}) = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$m_{\text{précipité}} = 9,88 \times 10^{-4} \times 100 = 9,88 \times 10^{-2} \text{ g ou } \boxed{98,8 \text{ mg}}$$

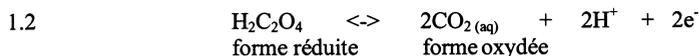
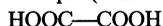
4.3.8. On peut augmenter la solubilité du carbonate de calcium en modifiant la température de la solution, ou en se plaçant en milieu acide.

PARTIE B

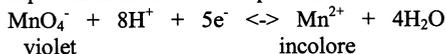
CINETIQUE CHIMIQUE

1. Recherche de l'équation bilan.

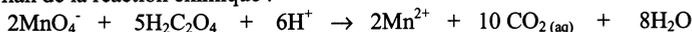
1.1 Formule semi-développée de l'acide oxalique (acide éthanedioïque) :



1.3 Demi-équation électronique redox relative au couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$:



1.4 Équation bilan de la réaction chimique :



2 La réaction se fait en ajoutant de l'acide sulfurique .

2.1.1. L'acide sulfurique pur au laboratoire est liquide.

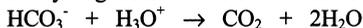
2.1.2. Précautions à prendre lors de son utilisation :

Utiliser des lunettes, des gants, et surtout ne pas verser de l'eau dans l'acide.

2.1.3. En cas de brûlures d'acide, premiers soins :

Rincer abondamment à l'eau

Le rinçage avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium est une réaction acide-base :



2.2. L'acide est ajouté lors de la réaction rédox entre l'acide oxalique et l'ion permanganate car il intervient comme réactif (une autre réaction rédox en l'absence d'acide donnerait MnO_2 brun).

2.3. On choisit l'acide sulfurique, plutôt que l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique très utilisés au laboratoire, pour éviter les réactions parasites d'oxydoréduction (qui pourraient donner un dégagement de Cl_2 ou NO_2 toxiques).

3. Étude de la réaction par spectrophotométrie

3.1. Loi de BEER LAMBERT : l représente l'épaisseur de solution traversée par la lumière, et c la concentration de la solution en espèce colorée absorbante.

ϵ : en $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ou en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$

ϵ dépend de la longueur d'onde de la radiation (et de la substance).

3.2. La loi de BEER LAMBERT s'applique à des solutions suffisamment diluées (c inférieur à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

3.3. Avant toute mesure de spectrophotométrie, il faut faire « un blanc » : il sert à régler le zéro % d'absorption (référence $A = 0$), on remplit une cuve de solvant seul (ou d'eau distillée).

3.4. Le suivi de la cinétique de réaction mettant en jeu l'ion permanganate par spectrophotométrie est possible parce que l'ion MnO_4^- présent est violet, il absorbe donc certaines radiations du domaine visible (complémentaire du violet, bande d'absorption dans le vert). On se place à une longueur d'onde donnée et on mesure A qui est proportionnel à $c(\text{MnO}_4^-)$. Les autres réactifs et produits sont incolores.

La disparition de MnO_4^- est suivie par la diminution de A .

3.5. On doit choisir λ de l'ordre de 520 à 550 nm pour être au voisinage de la radiation la plus absorbée, de façon à améliorer la précision de la mesure.

4. Suivi de la réaction dans le temps :

4.1. Allure de la courbe :

L'absorbance A décroît d'abord lentement puis plus rapidement et tend vers zéro

$[\text{MnO}_4^-]$ diminue au cours du temps, et il se forme Mn^{2+} : auto catalyse

La vitesse de la réaction augmente et est maximale à $t_1 = 22 \text{ min}$, puis diminue et tend vers 0 en fin de réaction.

4.2. La vitesse de la réaction v augmente si la température augmente.

4.3. Temps de demi réaction :

$T_{1/2}$ = c'est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant (ou en défaut) a disparu.

Ici c'est MnO_4^- , on le vérifie en calculant les quantités de réactifs mis en présence et en tenant compte des proportions stœchiométriques :

$n(\text{MnO}_4^-) = 2 \times 10^{-3} \times 10 = 0,02 \text{ mmol}$

$n(\text{acide oxalique}) = 0,2 \times 10 = 2 \text{ mmol}$, quantité très supérieure à 0,05 mmol nécessaire, donc l'acide oxalique est en large excès

Lecture graphique $T_{1/2} = t(A_0 / 2) = \underline{22 \text{ min}}$.

5 Élaboration d'une technique de dosage.

5.1. Caractéristiques d'une réaction chimique pour qu'elle puisse être utilisée dans un dosage : Elle doit être rapide, totale, unique et l'équivalence doit être repérable.

5.2. On peut chauffer pour accélérer la réaction.

5.3. Schéma annoté du dispositif de dosage :

Il doit comporter burette, erlenmeyer, agitateur magnétique chauffant, support, et être annoté : burette contenant la solution titrante de permanganate de potassium, erlenmeyer contenant 10,0 mL de solution d'acide oxalique (prélevé à la pipette jaugée de 10 mL + pipeteur) et l'acide sulfurique.

5.4.1 On a atteint l'équivalence quand le réactif limitant devient le réactif en excès (ou quand les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques).

5.4.2. L'équivalence est repérée par la coloration rose persistante dans l'erlenmeyer.

5.4.3. Calcul de la concentration de l'acide oxalique :

$$n(\text{MnO}_4^-) \text{ versés} / 2 = n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \text{ présents} / 5$$

$$c_2 v_2 / 2 = c_1 v_1 / 5 \Rightarrow c_1 = 5,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

PARTIE C

CHIMIE ORGANIQUE

1. Quelques propriétés d'hydrocarbures simples et de leurs dérivés.

1.1.1. composition centésimale massique du butane :

$$\text{C}_4\text{H}_{10} \quad M = 58,0 \text{ g.mol}^{-1} \quad \%C = 2 \times 12 / 58 = 82,8 \% \quad \%H = 10 \times 1 / 58 = 17,2 \%$$

1.1.2.1. Représentation de deux conformations stéréoisomères dans la projection de Newman :



conformation éclipsée syn

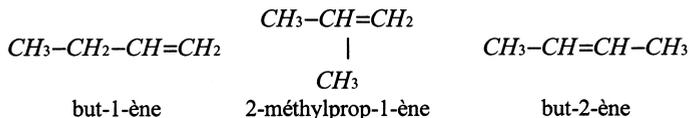


conformation décalée anti

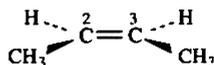
1.1.2.2. La conformation la plus stable est la décalée anti car l'énergie potentielle est minimale (gène stérique minimale).

1.1.2.3. On ne peut pas séparer ces stéréo-isomères à température ordinaire car l'énergie d'agitation thermique est suffisante pour que la molécule par libre rotation prenne toutes les conformations possibles.

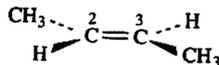
1.2.1. Formules semi-développées et noms des différents alcènes de formule brute C_4H_8 :



1.2.2. Seul le but-2-ène présente des stéréo-isomères :



(Z)-but-2-ène ou cis



(E)-but-2-ène ou trans

Ce sont des diastéréoisomères.

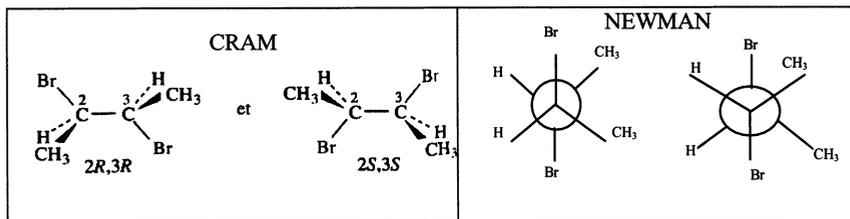
1.3.1. Le dibrome dans les conditions ordinaires de température et de pression est un liquide jaune orangé. Lors de la réaction, la solution se décolore puisque le dibrome disparaît en réagissant.

1.3.2. Le site nucléophile est le doublet π de la double liaison,
le site électrophile : Br^{+6} dans $Br^{+6} - Br^{-8}$.

1.3.3. Le mécanisme réactionnel est une addition électrophile (ion ponté bromonium intermédiaire).

1.3.4. Un mélange racémique est un mélange équimolaire des 2 énantiomères.

1.3.5. Représentations :



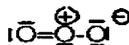
1.3.6. Classement séquentiel des substituants :

1) Br 2) C Br CH_3 H 3) CH_3 donc dans l'ordre : 2R,3R et 2S,3S

1.3.7. Le 2,3-dibromobutane a 3 stéréoisomères : 2R,3R - 2S,3S - et 2S,3R identique au 2R,3S.

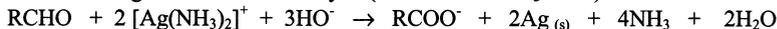
2. Analyse de quelques étapes de protocoles expérimentaux.

2.1.1. Formule de l'ozone : O_3 et schéma de Lewis :



2.1.2. Le réactif de Tollens : On verse goutte à goutte une solution d'ammoniac dans une solution de nitrate d'argent jusqu'à ce que le précipité de AgOH se dissolve par formation d'un ion complexe diammine argent $[Ag(NH_3)_2]^+$.

2.1.3. Il s'agit du test d'un aldéhyde (ici l'éthanal CH_3CHO) :

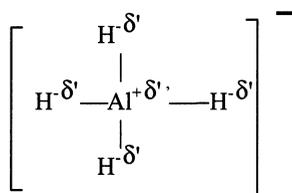


C'est une réaction d'oxydoréduction (miroir d'argent).

2.2.1. L'ion tétrahydroaluminat est un "donneur" d'ion hydrure :

formule de l'ion AlH_4^-

H est plus électronégatif que Al :



2.2.2. Équations bilans des deux réactions successives : Réduction de A puis hydrolyse donnant B :



ici R est CH_3 et R' est H, on obtient B : **éthanol**.

2.2.3. L'éthanol est une base de Lewis et un nucléophile : Il possède un atome O porteur de 2 doublets non liants, et peut donc être donneur d'électrons vis à vis d'un électrophile.

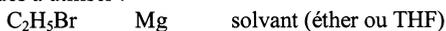
2.2.4. B réagit avec le bromure d'hydrogène pour donner C :



On obtient C_2H_5Br , le **bromure d'éthyle**

C'est une réaction de type S_N2 .

2.3.1. Les produits chimiques à utiliser :



2.3.2. Schéma annoté :

Ballon tricol, réfrigérant ascendant, garde déshydratant ou balayage par gaz inerte, ampoule de coulée, agitateur mécanique,

Dans le ballon : copeaux de Mg et éther anhydre,

On verse goutte à goutte le bromure d'éthyle de l'ampoule de coulée.

2.3.3. Précautions :

- Milieu rigoureusement anhydre sinon la réaction ne démarre pas
- Maintenir la température entre 30 et 40 °C
- Magnésium fraîchement broyé

Réactions indésirables :

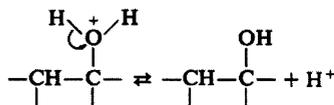
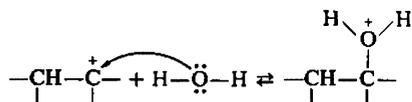
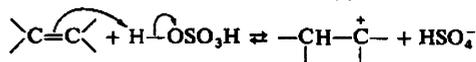
- Hydrolyse de l'organomagnésien (rapide et exothermique)
- $C_2H_5MgBr + H_2O \rightarrow C_2H_6 + Mg^{2+} + Br^- + OH^-$
- $RMgBr + R'Br \rightarrow R-R' + MgBr_2$
- Risque de peroxydation de l'éther

2.3.4. Le tétrahydrofurane (THF) a un point d'ébullition est plus élevé que celui de l'éther et il y a donc moins de risque par rapport à l'éther plus volatil. Il a de plus un pouvoir solvant plus important qui stabilise le magnésien.

2.3.5. La réaction démarre spontanément ou par suite d'un léger chauffage : la solution devient grise, on observe une élévation de température qui se manifeste par l'ébullition de l'éther puis son reflux.

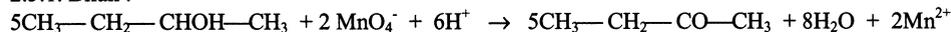
2.4.1. D est le **butan-2-ol**.

2.4.2. D peut être obtenu par hydratation du (Z)-but-2-ène en présence d'acide sulfurique :



On obtient $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_3$

2.5.1. Bilan :



On obtient la **butanone**

2.5.2. Équilibre (tautomérie) céto-énolique



2.5.3. Le test à l'iodoforme est un test de caractérisation des cétones méthylées.

2.5.4. E réagit en présence d'hydroxyde de sodium et à chaud pour donner F de formule brute $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ par une réaction de condensation puis de déshydratation.

Ce sont les réactions de cétonisation et de crotonisation.

PARTIE D

Pesanteur et gravitation

1. Poids d'un objet sur la Terre

1.1. Caractéristiques du poids d'un objet à la surface de la Terre : c'est une force verticale, vers le bas, de valeur $P = m g$.

1.2. On mesure sa valeur avec un dynamomètre.

2. Interaction gravitationnelle

2.1. Loi de la gravitation universelle :

Deux corps ponctuels de masses respectives m_A et m_B exercent mutuellement l'un sur l'autre une force d'attraction proportionnelle à leurs masses et inversement proportionnelle au carré de la distance entre les 2 corps.

$$\vec{F}_{A \text{ sur } B} = -\vec{F}'_{B \text{ sur } A} = -(G m_A m_B / d^2) \vec{u}_{AB}$$

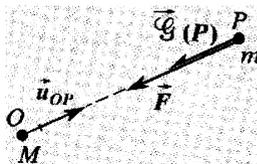


2.2. G en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$.

3. Champ de gravitation

3.1. à partir de $\vec{F} = m \vec{G}$

$$\vec{G} = -(G M / r^2) \cdot \vec{u}_{OP}$$



3.2. $\mathcal{G}_0 = G M / R^2$ à la surface de l'astre de rayon R	À la surface de la Terre	9,80 N.kg ⁻¹
	À la surface de la Lune	1,62 N.kg ⁻¹

Le rapport $\mathcal{G}_0(\text{Terre})/\mathcal{G}_0(\text{Lune})$ est voisin de 6

4. Champ de pesanteur et champ de gravitation

4.1.1. Référentiel terrestre : lié à un point de la surface de la Terre.

Référentiel géocentrique : l'origine est au centre de la Terre et les axes sont parallèles à ceux de Copernic (dirigés vers 3 étoiles fixes), il est donc indépendant de la rotation de la Terre autour de l'axe des pôles (axe Oz vers étoile polaire).

4.1.2. Référentiel galiléen : référentiel dans lequel le principe d'inertie s'applique (un point matériel isolé ou pseudo-isolé est en mouvement rectiligne uniforme).

4.2. B est entraîné avec la Terre en mouvement circulaire uniforme autour de l'axe des pôles il décrit une trajectoire circulaire de centre O_b et de rayon $r = R_T \cdot \cos \lambda$

Donc l'accélération est centripète, dirigée de B vers O_b , et de valeur $a = a_N = \omega^2 r$

$$\mathbf{a}_b = (2\pi / T_T)^2 \cdot R_T \cdot \cos \lambda \cdot \mathbf{n} \quad (\mathbf{n} \text{ vecteur unitaire normal de la base de Frenet})$$

4.3. Forces sur B :

\mathbf{F}_{grav} exercée par la Terre sur B et \mathbf{T}_{fil} tension du fil

En appliquant le relation fondamentale de la dynamique à B dans le référentiel géocentrique supposé galiléen :

$$\mathbf{F}_{\text{grav}} + \mathbf{T}_{\text{fil}} = m \cdot \mathbf{a}_b$$

d'après la définition de \mathbf{P} :

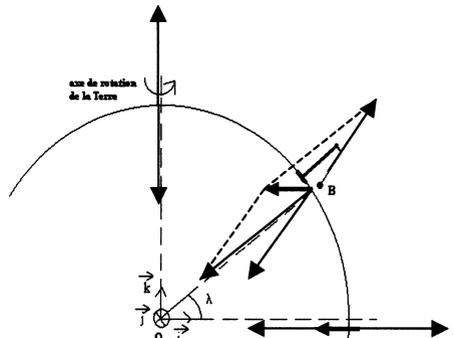
$$\mathbf{P} = -\mathbf{T}_{\text{fil}} = \mathbf{F}_{\text{grav}} - m \cdot \mathbf{a}_b = m \cdot \mathbf{g}$$

$$m \cdot \mathcal{G} - m \cdot \mathbf{a}_b = m \cdot \mathbf{g}$$

$$\mathcal{G} - \mathbf{a}_b = \mathbf{g}$$

pour $\lambda = 0$ $\cos \lambda = 1$ $a_b = 4\pi^2 \cdot R_T / T_T^2$
 a_b est max

pour $\lambda = \pi/2$ $\cos \lambda = 0$ $a_b = 0$ $\mathbf{F}_{\text{grav}} = \mathbf{P}$



4.4. À l'Équateur $\mathbf{a}_b = \mathcal{G} - \mathbf{g}$

$$\Rightarrow a_{b \text{ max}} = \mathcal{G} - g$$

$$\mathcal{G} - g / \mathcal{G} = (4\pi^2 \cdot R_T / T_T^2) / (G M_T / R_T^2) = 4\pi^2 \cdot R_T^3 / (G \cdot M_T \cdot T_T^2) = 3,44 \times 10^{-3}$$

4.5. pour $\lambda = 0$ $\varepsilon = 0$ et $\sin \varepsilon = 0$ or $\cos \lambda = 1$ et $\cos 2\lambda = 1$
 β) et δ) impossibles

pour $\lambda = 90^\circ$ $\varepsilon = 0$ et $\sin \varepsilon = 0$ or $\sin \lambda = 1$ donc α) impossible

L'expression correcte est γ)
 pour $\lambda = 45^\circ$ $\sin \varepsilon = \frac{1}{2} \cdot 3,44 \times 10^{-3} \times \sin 90^\circ = 0,00172$
 $\varepsilon = 0,0985^\circ$ soit $6'$ ou $1,7 \times 10^{-3}$ rad

4.6. - l'écart relatif entre les valeurs de \mathbf{G} et \mathbf{g} est inférieur à 0,35 %,
 - l'angle entre \mathbf{G} et \mathbf{g} en un point est très petit,
 L'assimilation $\mathbf{G} = \mathbf{g}$ est justifiée en première approximation.

PARTIE E

Observation du mouvement de la Lune

1. Chute de la Lune

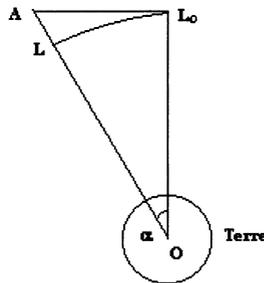
1.1. Dans l'hypothèse d'une absence de force, le centre d'inertie de la Lune suivrait une trajectoire rectiligne, par rapport au référentiel géocentrique.

$$\begin{aligned} 1.2. \text{AL} = h &= \text{AO} - \text{R} = \text{R} \cos \alpha - \text{R} \\ &= \text{R} \left(\frac{1}{\cos \alpha} - 1 \right) \\ &= \text{R} \left((1 - \alpha^2 / 2)^{-1} - 1 \right) \\ &= \text{R} \cdot \alpha^2 / 2 \quad (\alpha \text{ étant petit}) \end{aligned}$$

$$\alpha = \omega \cdot t \quad \text{avec } \omega = 2\pi / T \quad \text{et } t = 1 \text{ s}$$

$$\text{R}_L = 60 \cdot \text{R}_T$$

$$\begin{aligned} h &= \frac{1}{2} \text{R} \left((2\pi t / T)^2 \right) \\ &= 2\pi^2 \text{R}_L / T_L^2 \\ &= 1,36 \times 10^{-3} \text{ m} \end{aligned}$$



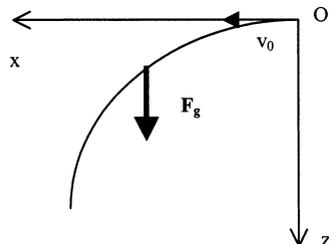
1.3. Relation fondamentale de la dynamique appliquée à l'objet dans le référentiel géocentrique supposé galiléen :

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} = m\mathbf{g} \text{ d'où } \mathbf{a} = \mathbf{g}$$

Choix du repère Oxyz

$$v_z = g t$$

$$h = \frac{1}{2} g t_1^2 = 4,9 \text{ m}$$



1.4. Même raisonnement pour la Lune :

$$H = \frac{1}{2} g_{(h)} \cdot t_1^2 = \frac{1}{2} (G \cdot M_T / R^2) \cdot t_1^2 = 1,36 \times 10^{-3} \text{ m, c'est le même résultat qu'au 1.2.}$$

Conclusion: on peut considérer que la Lune « tombe ».

2. Distance Terre – Lune

2.1.1. Le centre d'inertie de la Lune décrit une trajectoire circulaire de centre O le centre de la Terre, et la force exercée (la force de gravitation) est centripète :

Repère de Frenet (**u**, **n**)

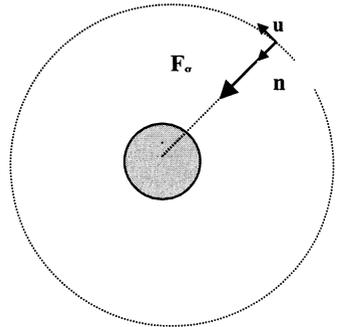
a = **G** l'accélération est centripète

donc **a_T** = **0**

$$dv / dt = 0$$

$$v = \text{cte}$$

Le mouvement est uniforme.



2.1.2. L'accélération est centripète, ou normale :

$$a_N = G \Rightarrow v^2 / R = G M_T / R^2$$

$$v^2 = G M_T / R = (2\pi R / T_L)^2 = 4\pi^2 R^2 / T_L^2$$

$$R = (G M_T \cdot T_L^2 / 4\pi^2)^{1/3}$$

$$R = 3,83 \times 10^8 \text{ m ou } 3,83 \times 10^5 \text{ km}$$

2.2. Une impulsion laser est émise à partir du CERGA , en direction de la Lune, elle est réfléchie sur des miroirs déposés à la surface de la Lune par les astronautes américains : on mesure Δt (durée d'un aller et retour Terre-surface de la lune à la vitesse de la lumière dans le vide c)

$$d = \frac{1}{2} c \cdot \Delta t \text{ (d distance entre la surface de la Terre et celle de la Lune).}$$

3. Observation de la Lune

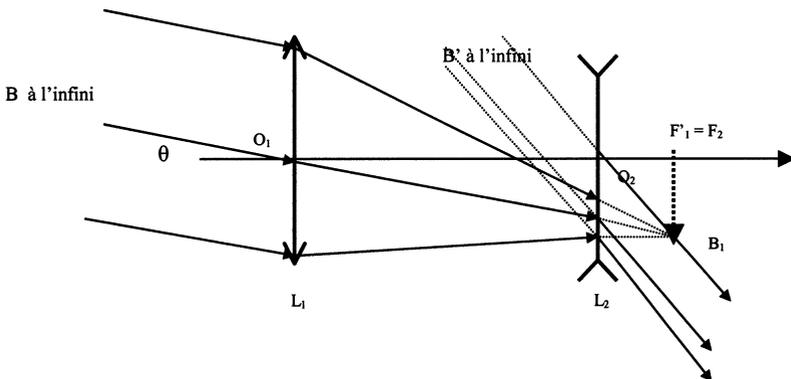
3.1.1. L'objet AB est à l'infini donc son image A₁B₁ donnée par l'objectif L₁ est en F'₁

L'oculaire L₂ donne de A₁B₁ une image A'B' à l'infini donc A₁B₁ doit être en F₂

F'₁ et F₂ sont donc confondus (F₂ est virtuel pour L₂ divergente)

L₁ et L₂ distantes de 45 cm

3.1.2. Marche d'un faisceau lumineux parallèle :



3.1.3. Grossissement (ou grandissement angulaire) de la lunette :

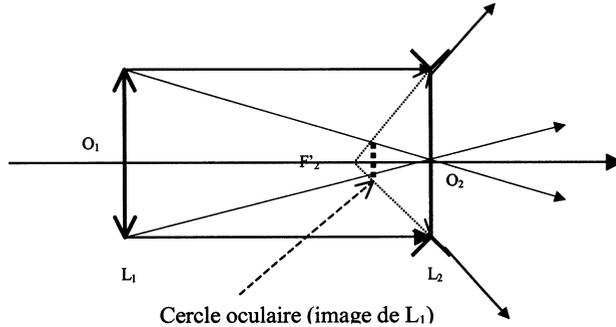
Dans le cadre de l'approximation de Gauss on confond θ et $\tan\theta$ (petits angles, rayons paraxiaux)

$$G = \theta' / \theta \cong \tan \theta' / \tan \theta = A_1 B_1 / f_1 / (A_1 B_1 / f_2) = f_2 / f_1 \quad (A_1 \text{ en } F'_1 = F_2)$$

3.1.4.

Dans le cas général on place la pupille de l'œil au cercle oculaire pour recueillir le maximum de lumière.

Ici ce n'est pas possible puisqu'il est entre les 2 lentilles.



3.2.1 Existence de l'écart $\delta = \alpha - \alpha'$:

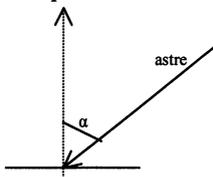
La lumière émise par l'astre arriverait à la surface de la Terre avec une incidence α s'il n'y avait pas d'atmosphère. À la traversée de l'atmosphère, le rayon lumineux se réfracte en se rapprochant de la normale, donc le rayon réfracté se rapproche de la normale.

Réfraction du rayon lumineux provenant de l'astre dans l'air de plus en plus réfringent :

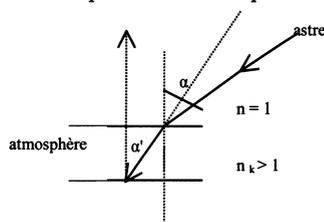
$$\delta = \alpha - \alpha' > 0$$

3.2.2.1. Schéma explicatif :

sans atmosphère : distance zénithale α



en présence d'atmosphère :



De couche k en couche $k+1$ de plus en plus réfringente, la lumière se réfracte en se rapprochant de la normale :

Invariant de Descartes ; $n_k \sin i_k = n_{k+1} \sin i_{k+1} = \text{cte}$

En présence d'atmosphère, le rayon lumineux arrive donc finalement avec une incidence par rapport au sol α' inférieure à α .

3.2.2.2. Relation entre n_0 , α et α' :

En utilisant l'invariant de Descartes entre l'arrivée dans l'atmosphère et l'arrivée au sol :

$$1. \sin \alpha = n_0 \cdot \sin \alpha'$$

3.2.3.1. Calcul de δ :

1. $\sin \alpha = 1,00029 \cdot \sin 50^\circ = 0,766$

$\alpha = 50,0198^\circ \quad \text{d'où} \quad \delta = 1,98 \times 10^{-2} \text{ }^\circ \approx 0,02^\circ = 3,5 \times 10^{-4} \text{ rad}$

3.2.3.2. Erreur de positionnement sur la position du centre de la lune :

$\Delta = \delta \cdot R = 3,5 \times 10^{-4} \times 3,83 \times 10^8 = 1,32 \times 10^5 \text{ m} \quad \text{soit } 132 \text{ km}$

PARTIE F

Lancement d'un engin spatial

1. Vitesse de libération

1.1. E_p doit augmenter si r augmente, et tendre vers zéro à l'infini donc E_p est négative.

2.1. Valeur minimale de la vitesse de lancement : c'est celle qui va éloigner le projectile avec une vitesse nulle à l'infini.

Le système Terre-Projectile est isolé, son énergie mécanique est donc constante :

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} m v^2 - GM_T m / r = \text{cte}$$

Au lancement au niveau du sol ($r = R_T$)	$E_c = \frac{1}{2} m v^2$	$E_p = -GM_T m / R_T$	
À l'infini	$E_c = 0$	$E_p = 0$	donc $E_T = 0$

$$\frac{1}{2} m v^2 - GM_T m / R_T = 0$$

$$V_{\text{min}} = (2 G M_T / R_T)^{1/2} = 1,12 \times 10^4 \text{ m.s}^{-1} \text{ ou } 11,2 \text{ km/s}$$

2. Mise en orbite d'un satellite

2.1.1. Le satellite tourne autour de l'axe des pôles, d'Ouest en Est, donc dans un plan parallèle au plan de l'Équateur.

L'orbite de S étant de centre O, elle doit être dans un plan équatorial.

Le point A doit donc être à l'Équateur.

2.1.2. $T_S < T_T$

Quand le satellite a fait un tour de la Terre le point A a tourné également, mais plus lentement.

Pendant le même temps T :

S a décrit $\beta = 2\pi + \alpha$ rad à la vitesse angulaire $2\pi / T_S$ Et A a décrit α rad à la vitesse angulaire $2\pi / T_T$

$$(2\pi / T_S) \cdot T = 2\pi + (2\pi / T_T) \cdot T$$

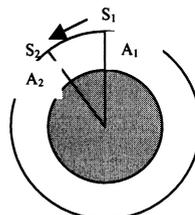
$$1 / T = (1 / T_S) - 1 / T_T$$

(ou autre démonstration par $n \cdot T_T = (n+1) \cdot T_S$)

$$v^2 / r = G M_T / r^2 \quad \text{d'où} \quad v = (G M_T / r)^{1/2}$$

$$T_S = 2\pi r / v = 2\pi (r^3 / G M_T)^{1/2} \quad \text{d'où} \quad T_S = 5310 \text{ s}$$

$$1 / T = (1 / 5310) - 1 / 24 \times 3600 \quad \text{d'où} \quad T = 5660 \text{ s}$$



2.2.1. Le moment cinétique du satellite S en O est :

$$\sigma_O = m \cdot OS \wedge v$$

2.2.2. Dans le référentiel géocentrique toujours,
D'après le théorème du moment cinétique :

$$d \sigma_O / dt = \mathbf{M}_O \text{ (forces extérieures)}$$

Or le moment de \mathbf{F}_g par rapport à O est nul, car c'est une force centrale.

donc

$$d \sigma / dt = 0$$

$$\sigma = \text{cte}$$

⇒ Conservation du moment cinétique

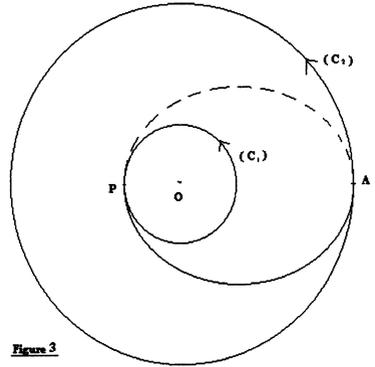


Figure 3

2.2.3. m inchangée $\Rightarrow v_P \cdot OP = v_A \cdot OA$

2.2.4. $v_A = v_P \cdot r_1 / r_2 = 1,61 \times 10^3 \text{ m.s}^{-1}$ (avec $r_1 = 6,58 \times 10^6 \text{ m}$ et $r_2 = 4,218 \times 10^7 \text{ m}$)

2.2.5. En utilisant la relation $v_2 = (G M_T / r_2)^{1/2}$ ou $v_2 = 2\pi r / T_T$ (géostationnaire), on calcule la valeur de v_2 :

$$v_2 = 3,07 \times 10^3 \text{ m.s}^{-1}$$

Il faut donc fournir un supplément de vitesse au point A : $v_2 - v_A = 1,46 \times 10^3 \text{ m.s}^{-1}$ pour que le satellite devienne géostationnaire à l'altitude h_2 .

2.3. Quelques avantages de la station spatiale de Kourou en Guyane par rapport aux bases concurrentes de Baïkonour et de Cap Canaveral pour le lancement des satellites géostationnaires :

- proche de l'Équateur donc orbite (C1) pratiquement correcte,
- lancement vers l'Est : surplomb de l'océan donc moins de risques pour les populations,
- on profite de la vitesse d'entraînement de la Terre.

CAPES de sciences physiques

Concours interne

SECTION PHYSIQUE ET ÉLECTRICITÉ APPLIQUÉE
Épreuve de physique et électricité appliquée ♦ Session : 2001

Physique

Partie I : Voiture à départ surélevé.

I.1. Questions préliminaires :

I.1.1. L'énergie cinétique E_c d'un point matériel de masse m et de vitesse de norme v est

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2.$$

I.1.2. L'énergie potentielle de pesanteur E_{pes} de M dans \mathcal{R} est $E_{\text{pes}} = mgz$ du fait qu'on impose

$$E_{\text{pes}} = 0 \text{ pour } z = 0. \text{ On obtient le résultat en intégrant } \vec{m}\vec{g} = -mg\vec{u}_z = -\text{grad} E_{\text{pes}}$$

I.2. Mouvement sans frottement :

I.2.1. Le théorème de conservation de l'énergie mécanique pour le point matériel M s'écrit :

$$E_c + E_{\text{pes}} = C^{\text{te}} = E_m \text{ c'est-à-dire } \frac{1}{2}mv^2 + mgz = C^{\text{te}} = E_m$$

I.2.2. L'énergie mécanique de M se conserve entre A et B d'où $0 + mgh = E_m = \frac{1}{2}mv_B^2 + 0$.

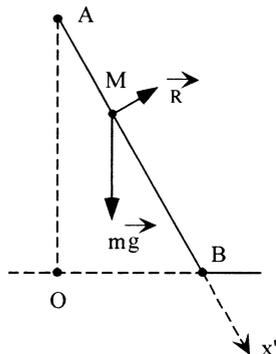
$$\text{On en déduit } v_B = \sqrt{2gh}. \text{ Numériquement, } v_B = 4,4\text{m}\cdot\text{s}^{-1}.$$

I.2.3. L'altitude de la voiture ne variant pas, son énergie potentielle ne varie pas non plus. Puisque les frottements sont négligés, on a $v_C = v_B = \sqrt{2gh}$ d'où $v_C = 4,4\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

I.2.4. L'énergie cinétique ne peut être négative. Elle s'annule pour $z = h$. La voiture ne pourra donc pas s'élever plus haut. Par conséquent, la bosse doit vérifier $h_1 < h$

$$\text{Numériquement, } h_1 < 1\text{m}.$$

I.2.5. Du fait que l'on néglige les frottements, les seules forces sont le poids $\vec{m}\vec{g}$ et la réaction du sol \vec{R} . Cette dernière est orthogonale au sol car les roues sont sans inertie, et tournent librement.



I.2.6. La relation fondamentale de la dynamique pour la voiture

dans le référentiel \mathcal{R} s'écrit :
$$\vec{R} + m\vec{g} = m \frac{d\vec{v}}{dt}$$

En la projetant selon Ax' , on obtient :
$$\frac{dv}{dt} = g \sin \alpha$$

I.2.7. On en déduit $v(t) = gt \sin \alpha$ puisque la vitesse initiale est nulle.

Puis $x'(t) = \frac{1}{2}gt^2 \sin \alpha$ car la voiture part de A à $t = 0$.

I.2.8. On élimine le temps entre les deux dernières équations, pour obtenir : $v^2 = 2gx' \sin \alpha$, d'où, puisque $h = x' \sin \alpha$, $v_B = \sqrt{2gh}$.

I.2.9. D'après le I.2.7, l'instant t_B où la voiture arrive en B est
$$t_B = \frac{v_B}{g \sin \alpha}$$

Numériquement : $t_B = 0,52 \text{ s}$.

I.3. Prise en compte des frottements :

I.3.1. $[\lambda] = \frac{M}{T}$ donc λ s'exprime en $[\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}]$ ou encore en $[\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-1}]$.

I.3.2. On reprend la question I.2.5. mais en ajoutant la force de frottement visqueux comme le montre la figure ci-contre.

I.3.3. En projetant à nouveau la relation fondamentale de la dynamique sur l'axe Ax' , on obtient l'équation différentielle :

$$m \frac{dv}{dt} = -\lambda v + mg \sin \alpha$$

On peut la mettre sous la forme $\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau_1} = g \sin \alpha$ avec

$$\tau_1 = \frac{m}{\lambda}$$

I.3.4. Numériquement $\tau_1 = 2,0 \text{ s}$.

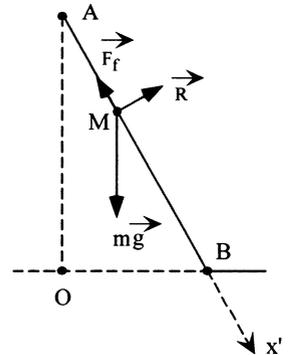
I.3.5. On résout l'équation différentielle en v : $v(t) = \frac{mg \sin \alpha}{\lambda} + Ke^{-t/\tau_1}$. Puisque $v(0) = 0$, on peut

déterminer K. On obtient finalement :
$$v(t) = \frac{mg \sin \alpha}{\lambda} (1 - e^{-t/\tau_1})$$

La vitesse tend asymptotiquement vers une valeur limite, qu'elle n'atteindra jamais :

$$v_\ell = \frac{mg \sin \alpha}{\lambda}$$

I.3.6. Numériquement $v_\ell = 17 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.



Partie II : Voiture électrique.

II.1. Fonctionnement à vide :

II.1.1. D'après la figure 6, l'équation électrique du problème s'écrit : $u = Ri + e$, avec $i = -\frac{dq}{dt}$ et

$$q = Cu. \text{ D'où } \boxed{\frac{dq}{dt} + \frac{q}{RC} = \frac{\phi_0 \Omega}{R}}.$$

II.1.2. En appliquant le théorème du moment cinétique au rotor du moteur, et en projetant sur l'axe de rotation, on a : $\boxed{J \frac{d\Omega}{dt} = \phi_0 i - f\Omega}$.

II.1.3. On simplifie l'équation mécanique précédente : $\boxed{\phi_0 i = f\Omega}$.

II.1.4. A l'aide de cette équation simplifiée et de l'équation électrique, on obtient $\frac{dq}{dt} + \frac{q}{\tau_2} = 0$

$$\text{avec } \boxed{\tau_2 = RC + \frac{C\phi_0^2}{f}}.$$

II.1.5. La solution de cette équation différentielle est donc $\boxed{q(t) = CU_0 e^{-t/\tau_2}}$.

II.1.6. Avec le modèle adopté, il faut au condensateur une durée infinie pour se décharger entièrement. Il faut donc affiner le modèle, par exemple en tenant compte des frottements secs qui existent en plus des frottements visqueux

II.1.7. $q(t_1) = 0,05 CU_0 \Rightarrow \boxed{t_1 = \tau_2 \ln(20)}$. Numériquement $\boxed{t_1 = 69,6 \text{ s}}$.

II.2. Mouvement avec départ arrêté :

II.2.1. Les dents des deux engrenages sont de même taille. Une dent de l'engrenage de l'arbre moteur correspond à un angle $\theta_1 = \frac{2\pi}{N_1}$. Une dent de l'engrenage de l'arbre des roues

correspond à un angle $\theta_2 = \frac{2\pi}{N_2}$. Pendant que l'arbre moteur tourne de θ_1 , l'arbre des roues

tourne de θ_2 . On a donc $\frac{\Omega_r}{\Omega} = \frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{N_1}{N_2}$. $\boxed{N_2 \Omega_r = N_1 \Omega}$.

II.2.2. $v = \Omega_r a$ d'où $\boxed{v = a \frac{N_1}{N_2} \Omega}$.

II.2.3. La relation fondamentale de la dynamique pour la voiture s'écrit $m \frac{d\vec{v}}{dt} = m\vec{g} + \vec{R} + \vec{F}_{\text{sol}}$,

en appelant \vec{R} la composante verticale de la réaction du sol sur la voiture. En projetant sur l'axe horizontal, \vec{R} et le poids disparaissent, et il reste :

$$m \frac{dv}{dt} = F_{\text{sol}} \quad (\text{équation M}_1)$$

II.2.4. La puissance mécanique fournie par le moteur pour mouvoir la voiture s'écrit, d'une part $\mathcal{P} = F_{\text{sol}} v$, et d'autre part $\mathcal{P} = \Gamma \Omega$. D'où, en remplaçant v par son expression du II.2.2,

$$\Gamma = a \frac{N_1}{N_2} F_{\text{sol}}$$

II.2.5. On applique le théorème du moment cinétique au rotor du moteur : $J \frac{d\Omega}{dt} = \phi_0 i - \Gamma - f \Omega$

Il vient donc bien : $J \frac{d\Omega}{dt} = \phi_0 i - a F_{\text{sol}} \frac{N_1}{N_2} - f \Omega$ (équation M2).

II.2.6. (M1) donne $ma \frac{N_1}{N_2} \frac{d\Omega}{dt} = F_{\text{sol}}$. En remplaçant dans (M2), on a :

$$J \frac{d\Omega}{dt} = -\phi_0 \frac{dq}{dt} - a \frac{N_1}{N_2} \left(ma \frac{N_1}{N_2} \frac{d\Omega}{dt} \right) - f \Omega.$$

Ce qui donne finalement : $\left[J + ma^2 \left(\frac{N_1}{N_2} \right)^2 \right] \frac{d\Omega}{dt} + f \Omega + \phi_0 \frac{dq}{dt} = 0.$

II.2.7. La loi des mailles donne : $\frac{q}{C} = -R \frac{dq}{dt} + \phi_0 \Omega$ (équation E1).

II.2.8. Au démarrage, on a $\Omega = 0$, et $a_0 = \left(\frac{dv}{dt} \right)_{t=0} = a \frac{N_1}{N_2} \left(\frac{d\Omega}{dt} \right)_{t=0}$.

De plus, la voiture venant d'être chargée, on peut écrire $\frac{q}{C} = U_0$.

L'équation (E1) donne donc $U_0 = -R \left(\frac{dq}{dt} \right)_{t=0}$.

D'après le II.2.6, on a donc $\left[J + ma^2 \left(\frac{N_1}{N_2} \right)^2 \right] \left(\frac{d\Omega}{dt} \right)_{t=0} = \phi_0 \frac{U_0}{R}$.

Et l'accélération initiale s'écrit : $a_0 = \frac{a \frac{N_1}{N_2} \phi_0 U_0}{R \left[J + ma^2 \left(\frac{N_1}{N_2} \right)^2 \right]}$

II.2.9. Il semble difficile d'imaginer que le condensateur va se charger puis se décharger. Il est légitime de supposer que l'on aura un régime apériodique.

Electronique

1- Etude du signal émis

1.1- Etude théorique générale

1.1.1- La fréquence instantanée vaut $f(t) = f_p + kM \cos 2\pi f_m t$, d'où :

$$\begin{aligned} s(t) &= A \cos \left(2\pi \int_0^t f(t) dt \right) \\ &= A \cos \left(2\pi f_p t + \frac{k_f M}{f_m} \sin 2\pi f_m t \right) \\ &= A \cos (2\pi f_p t + \beta \sin 2\pi f_m t) \quad \text{en posant } \beta = \frac{k_f M}{f_m} = \frac{\Delta f}{f_m} \end{aligned}$$

1.1.2- L'amplitude instantanée vaut $a(t) = A + k_a M \cos 2\pi f_m t$, d'où :

$$\begin{aligned} s'(t) &= (A + k_a M \cos 2\pi f_m t) \cos 2\pi f_p t \\ &= A \left(1 + \frac{k_a M}{A} \cos 2\pi f_m t \right) \cos 2\pi f_p t \\ &= A (1 + \mu \cos 2\pi f_m t) \cos 2\pi f_p t \quad \text{en posant } \mu = \frac{k_a M}{A} \end{aligned}$$

1.1.3- $s'(t) = A (1 + \mu_1 \cos 2\pi f_1 t + \mu_2 \cos 2\pi f_2 t + \mu_3 \cos 2\pi f_3 t) \cos 2\pi f_p t$

Il faut $\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 < 1$ pour ne pas avoir de surmodulation.

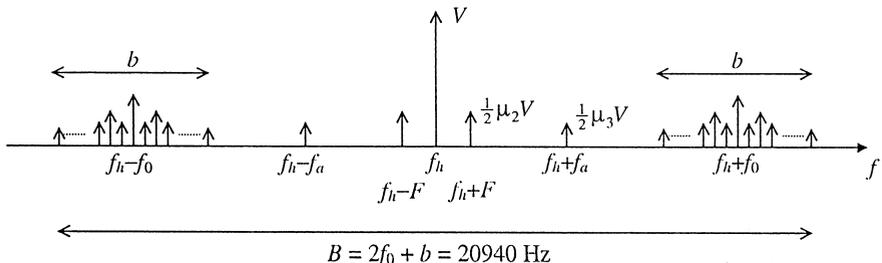
1.2- Etude du signal VOR

1.2.1- $s_4(t) = S_4 \cos (2\pi f_0 t + \beta \sin 2\pi F t)$

1.2.2- $\Delta f = \beta F = 480 \text{ Hz}$

1.2.3- $v(t) = V (1 + \mu_2 \cos (2\pi F t + \theta) + \mu_3 \cos 2\pi f_a t + \mu_4 \cos (2\pi f_0 t + \beta \sin 2\pi F t)) \cos 2\pi f_h t$

1.2.4- Allure du spectre monolatéral (fréquences positives uniquement) :



2- Etude du modulateur de fréquence

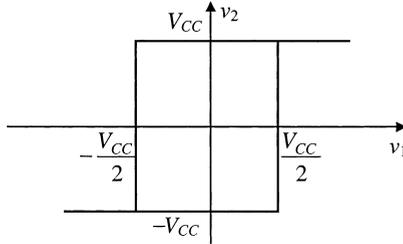
2.1- Etude du comparateur à seuils

2.1.1- $v_1 = -V_{CC}$ d'où $v_2 = -V_{CC}$

2.1.2- $v^+ = \frac{2v_1 + v_2}{3}$. La sortie bascule quand $v^+ = 0$, soit pour $v_1 = -\frac{v_2}{2} = \frac{V_{CC}}{2}$

2.1.3- $v_1 = -\frac{v_2}{2} = -\frac{V_{CC}}{2}$

2.1.4-



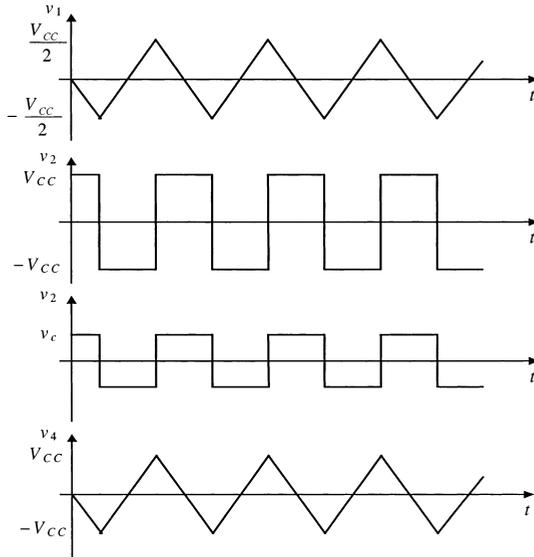
2.2- Etude de l'intégrateur

2.2.1- $\frac{v_3}{R} = -C \frac{dv_4}{dt} \Rightarrow \frac{dv_4}{dt} = -\frac{1}{RC} v_3$

2.2.2- $v_4 = -\frac{v_c}{RC} t + V_0$

2.3- Etude de l'oscillateur fixe

2.3.1-



2.3.2- En régime permanent : $2 \frac{V_{CC}}{2} = \frac{v_c}{RC} \frac{T}{2}$, d'où $T = 2RC \frac{V_{CC}}{v_c}$ et $f = \frac{1}{2RC} \frac{v_c}{V_{CC}}$.

2.4- Etude de l'oscillateur commandé en tension

$$2.4.1- v_c = s_1 + \frac{V_{CC}}{2}$$

$$2.4.2- f = \frac{1}{2RC} \left(\frac{s_1}{V_{CC}} + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{4RC} + \frac{s_1}{2RCV_{CC}}$$

$$2.4.3- f_0 = \frac{1}{4RC} = 9960 \text{ Hz} \quad \text{d'où } RC = 25.1 \mu\text{s}$$

2.5- Etude du conformateur à diodes

$$2.5.1- V_A = \frac{\frac{V_{CC}}{R} - \frac{V_{CC}}{4R}}{\frac{1}{R} + \frac{1}{4R}} = \frac{3V_{CC}}{5} = 9 \text{ V}$$

$$V_B = \frac{\frac{V_{CC}}{2R} - \frac{V_{CC}}{3R}}{\frac{1}{2R} + \frac{1}{3R}} = \frac{V_{CC}}{5} = 3 \text{ V}$$

$$V_C = \frac{-\frac{V_{CC}}{2R} + \frac{V_{CC}}{3R}}{\frac{1}{2R} + \frac{1}{3R}} = -\frac{V_{CC}}{5} = -3 \text{ V}$$

$$V_D = \frac{-\frac{V_{CC}}{R} + \frac{V_{CC}}{4R}}{\frac{1}{R} + \frac{1}{4R}} = -\frac{3V_{CC}}{5} = -9 \text{ V}$$

2.5.2- $v_4 = 0$, d'où $v = 0$. Les 4 diodes sont bloquées et $s_4 = v = -2v_4$

2.5.3- Si v_4 diminue, v augmente et s_4 augmente.

D_2 se met à conduire si $s_4 > V_B$ (ou $v_4 < -1.5 \text{ V}$). On a alors :

$$s_4 = \frac{\frac{v}{R_1} + \frac{V_B}{R_2}}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}} = \frac{v R_2 + V_B R_1}{R_1 + R_2} = 0.6v + 1.2 \quad \text{soit } s_4 = -1.2 v_4 + 1.2$$

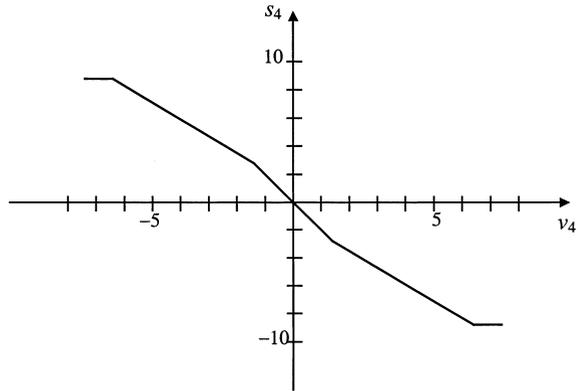
2.5.4- D_1 se met à conduire si $s_4 > V_A$, soit $s_4 = 9 \text{ V}$ et $v_4 < -6.5 \text{ V}$

2.5.5- $0 < v_4 < 1.5 \text{ V}$ soit $s_4 = -2v_4$

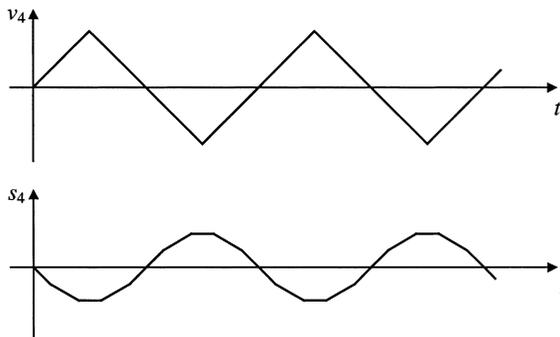
$1.5 \text{ V} < v_4 < 6.5 \text{ V}$ soit $s_4 = -1.2v_4 - 1.2$

$6.5 \text{ V} < v_4 < 6.5 \text{ V}$ soit $s_4 = -9$

2.5.6-

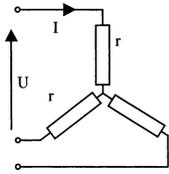


2.5.7-



Electrotechnique

- 1.1 La machine est dite "synchrone" car le rotor tourne à la vitesse du champ statorique.
 La machine "à pôles lisses" a un entrefer constant. Le rotor est cylindrique.
 La machine est "non saturée" lorsqu'on a une relation de proportionnalité entre le flux et le courant d'excitation.
- 1.2 $\underline{E} + r \underline{I} + j X \underline{I} = \underline{V}$
- 1.3 Il faut un couplage étoile car le bobinage statorique est dimensionné pour avoir 220 V à ses bornes.
- 1.4 $N_s = 60 f / p$ $p = 3$
- 1.5 $k = E / I_{ex}$ $k = \frac{E}{I_{ex}} = \frac{750 / \sqrt{3}}{9} = 48,1 \text{ V / A}$
- 1.6 $S_n = \sqrt{3} U_n I_n$ $I_n = \frac{50000}{\sqrt{3} 380} \approx 76 \text{ A}$

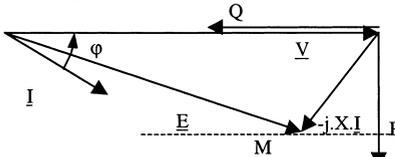


1.7 $r = \frac{1}{2} \frac{U}{I} = 75 \text{ m}\Omega$
 1.8 $Z = \sqrt{r^2 + X^2} = \frac{E}{I_{cc}} = \frac{5 / 9 \times 750 / \sqrt{3}}{76} \approx 3,17 \Omega$
 $X = \sqrt{Z^2 - r^2} = 3,166 \Omega$
 1.9 On note $r \ll X$

2.1 $N_s = 60 \text{ f / p}$ $N_s = 1000 \text{ tr. min}^{-1}$

2.2 $P_{mec} = C_r \Omega_s = 300 \times 2 \times \pi \times \frac{1000}{60} = 31,42 \text{ kW}$

On néglige la résistance et les pertes mécaniques $P_{elec} = P_{mec}$



2.3 NB: on utilise la convention récepteur
 2.4 Travailler à puissance mécanique constante revient à travailler avec la projection de \underline{I} sur \underline{V} constante. Dans ce cas, le point M décrit une droite parallèle au vecteur \underline{V} .

2.5.1 $I_{ex} = 4 \text{ A}$ alors, $E = 4k = 192 \text{ V}$ NB: $E < V$ ce qui est le cas représenté sur la figure

Le diagramme de Fresnel permet d'écrire: $E = \sqrt{(V - XI \sin \phi)^2 + (XI \cos \phi)^2}$

Or $P = 3VI \cos \phi$ et $Q = 3VI \sin \phi$

D'où $Q = \left(V - \sqrt{E^2 - \left(X \frac{P}{3V} \right)^2} \right) \frac{3V}{X}$ On trouve $Q = 20,67 \text{ kVAR}$

2.5.2 $Q > 0$ avec la convention choisie, la machine absorbe de la puissance réactive. Elle est plutôt inductive.

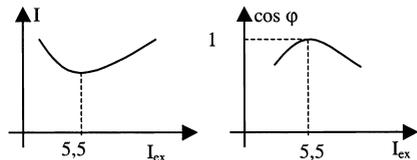
2.5.3 $S = \sqrt{P^2 + Q^2} = 3VI$ On trouve $I = 57 \text{ A}$

2.6 Un raisonnement analogue donne $Q = -28 \text{ kVAR}$ et $I = 63,7 \text{ A}$.
 La machine est alors plutôt capacitive (le courant est en avance sur la tension).

2.7 Le courant absorbé est minimal pour $Q = 0$ $I = P/3V$ On obtient $I = 47,6 \text{ A}$

$E = \sqrt{(V)^2 + \left(X \frac{P}{3V} \right)^2} = 265 \text{ V}$ soit $I_{ex} = 5,5 \text{ A}$

2.8			
I_{ex}	4	5,5	8
I	57	47,6	63,7



2.9.1 $I_{ex} = 2 \text{ A}$ $E = 96 \text{ V}$ $E < P X/3V$

Fonctionnement impossible. On ne peut fournir la puissance mécanique demandée avec une excitation si faible.

2.9.2 $I_{ex} = 3,1 \text{ A}$ cela conduit à $Q = 42,8 \text{ kVAR}$ $I = 80,4 \text{ A}$

Le courant est donc légèrement supérieur au courant nominal. On peut obtenir ce point de fonctionnement de façon temporaire. Mais il vaut mieux l'éviter.

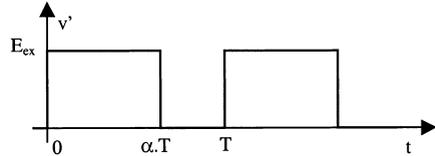
2.9.3 La puissance est négative. La machine fonctionne en générateur (alternateur synchrone). $I = 57 \text{ A}$

2.9.4 P = 0 La machine fonctionne en compensateur synchrone
 $I_{ex} = 6 \text{ A}$ donne $I = 21,9 \text{ A}$ Fonctionnement sans problème.

3.1

$$3.2 \quad v'_{moy} = v'_{moy} = \frac{1}{T} \int_0^T v'(t) dt = \alpha E_{ex}$$

Soit $v'_{moy} = 60 \text{ V}$



3.3 pour $0 < t < \alpha T$

$$E_{ex} = R_{ex} i_{ex}(t) + L_{ex} \frac{di_{ex}}{dt}$$

$$i_{ex}(t) = \left(i_{ex\min} - \frac{E_{ex}}{R_{ex}} \right) e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{E_{ex}}{R_{ex}}$$

avec $\tau = L_{ex}/R_{ex}$

3.4 de même pour $\alpha T < t < T$

$$0 = R_{ex} i_{ex}(t) + L_{ex} \frac{di_{ex}}{dt}$$

$$i_{ex}(t) = i_{ex\max} e^{-\frac{t-\alpha T}{\tau}}$$

3.5 La tension moyenne aux bornes de l'inductance est nulle.

$$i_{ex\text{moy}} = \frac{v'_{moy}}{R_{ex}} = \frac{\alpha E_{ex}}{R_{ex}} = 8 \text{ A}$$

3.6 pour $0 < t < \alpha T$ on effectue le développement limité de l'exponentielle vue en 3.3

$$i_{ex}(t) \approx \left(i_{ex\min} - \frac{E_{ex}}{R_{ex}} \right) \left(1 - \frac{t}{\tau} \right) + \frac{E_{ex}}{R_{ex}}$$

$$i_{ex}(t) \approx \left(\frac{E_{ex}}{R_{ex}} - i_{ex\min} \right) \frac{t}{\tau} + i_{ex\min}$$

$$i_{ex}(\alpha T) \approx \left(\frac{E_{ex}}{R_{ex}} - i_{ex\min} \right) \frac{\alpha T}{\tau} + i_{ex\min} \approx i_{ex\max}$$

de même pour $\alpha T < t < T$

$$i_{ex}(t) \approx i_{ex\max} \left(1 - \frac{t - \alpha T}{\tau} \right)$$

$$i_{ex}(T) \approx i_{ex\max} \left(1 - \frac{T - \alpha T}{\tau} \right) = i_{ex\min}$$

On déduit la valeur de $i_{ex\min}$:

$$i_{ex\min} \approx \frac{E_{ex}}{R_{ex}} \left(1 - \frac{T(1-\alpha)}{\tau} \right) \quad \text{On trouve} \quad i_{ex\min} = 7,952 \text{ A} \quad \text{et} \quad i_{ex\max} = 8,032 \text{ A}$$

3.7 $\Delta i_{ex} = 80 \text{ mA}$ soit 1% en valeur relative (valeur raisonnable)

3.8 Les équations différentielles montrent que $i_{ex}(t)$ ne peut jamais être négatif. Il est donc inutile d'utiliser une structure de hacheur réversible en courant.

CAPES de sciences physiques

Concours externe

SECTION PHYSIQUE ET CHIMIE

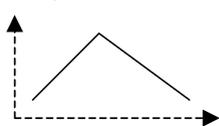
Composition de physique avec applications ♦ Session : 2001

A. MODULATION ET DÉMODULATION

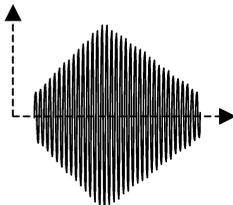
A.I.1. Raisons de la modulation :

- Plusieurs émetteurs utilisent le même « canal » (espace libre ou câble), sans que leur réception soit brouillée, par l'attribution d'une fréquence porteuse différente.
- A cause du phénomène de réflexion ionosphérique : les porteuses de basse fréquence (< 10 MHz) peuvent faire le tour de la Terre, celles de grande fréquence se propagent en ligne droite, ce qui limite les zones d'interférences.
- A très haute fréquence (> 3 GHz), on peut émettre et recevoir des faisceaux hertziens directifs, et donc réduire la puissance émise, avec des antennes de dimensions acceptables.

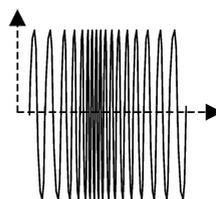
A.I.2.a)



Modulation $v_m(t)$



Modulation d'amplitude



Modulation de fréquence

A.I.2.b) Modulation d'amplitude : $s(t) = v_m(t) * v_p(t) = A \cos(2\pi f_p t) * v_m(t)$.

Modulation de fréquence : $s(t) = A \cos(2\pi (f_p + f_0 * v_m(t) / v_{\max}) t)$, où f_0 est l'excursion maximum de fréquence ($f_0 < f_p$), et v_{\max} la tension maximum de la modulation.

A.I.3.a) Pour une tension de modulation sinusoïdale : $v_m(t) = B \cos(2\pi f_m t)$, le spectre de fréquence du signal modulé comporte les 3 fréquences f_p , $f_p + f_m$, $f_p - f_m$.

A.I.3.b) L'écart minimum des fréquences porteuses de deux émetteurs en modulation d'amplitude doit être l'écart maximum entre les fréquences de chaque émission $2 f_m = 16$ kHz

A.I.3.c) Cet écart est respecté pour toutes les stations GO citées, à l'exception de Deutschlandfunk et France Inter.

A.I.3.d) Il faudrait alors 32 kHz entre chaque station, pour un intervalle total de $279 - 153 = 146$ kHz, soit au maximum 4 stations.

A.I.4.a) Pour isoler la tension modulée d'un émetteur, il faut un filtre passe-bande,

A.I.4.b) dont la bande passante (à 0 db, voir ci-dessous) soit supérieure ou égale à $2 f_m = 16$ kHz.

A.I.4.c) L'idéal, impossible à réaliser, pour une restitution fidèle sans brouillage serait un filtre passe-bande d'atténuation constante entre $f_p - f_m$ et $f_p + f_m$, et atténuation infinie ailleurs. En réalité, les fréquences extrêmes du signal sont atténuées, et il a toujours des fréquences parasites des autres émetteurs.

A.II.1. a) Pour obtenir la tension v_+ , on applique le théorème de superposition : si $v_e \neq 0, v'_e = 0$, Le circuit d'entrée comporte une résistance ρ entre v_e et v_+ avec 2 résistances ρ entre v_+ et la masse, soit $\rho/2$ entre v_+ et la masse et $3\rho/2$ entre v_e et la masse. Le diviseur de tension donne : $v_+ = v_e / 3$. Par superposition : $v_+ = (v_e + v'_e) / 3$.

Les résistances ρ et R sur l'entrée - forment un amplificateur de gain $1+R/\rho$. Donc la tension de sortie $v_s = (v_e + v'_e) (1+R/\rho) / 3$

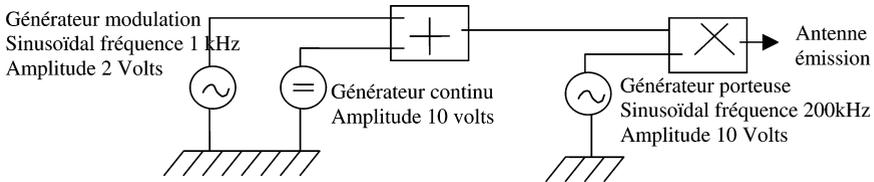
A.II.1.b) On est dans le cas d'une contre-réaction : la sortie est couplée à l'entrée -. L'amplificateur opérationnel est en régime linéaire, si les tension et courant de sortie sont inférieures à leur valeur de saturation, et $\varepsilon = v_+ - v_- = 0$.

A.II.1.c) Pour que $v_s = v_e + v'_e$, il faut que $R = 2 \rho$.

A.II.1.d) Le choix des valeurs des résistances ρ ne dépend que des écarts de l'ampli op utilisé par rapport à l'ampli op parfait. Il faut que ρ soit très inférieure aux impédances d'entrée de l'ampli op, et très supérieure à son impédance de sortie, et aux impédances internes des générateurs v_e et v'_e .

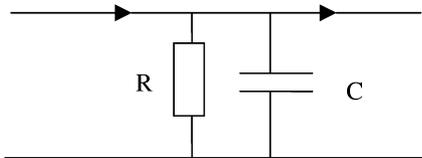
Pour un matériel courant de lycée, $\mu 741$ et générateurs 50 ohms, les résistances typiques à utiliser sont de l'ordre de 1.000 à 10.000 ohms.

A.II.2)



Les amplitudes 10V du générateur continu, 10 V du générateur de la porteuse sont telles que l'amplitude en sortie du multiplicateur soit $k v_e v'_e = 0,1 * 10 * 10 = 10 \text{ V (A=10V)}$. L'amplitude 2V du générateur de modulation est telle que $m = 0,2$.

A.III.1.a) Schéma diode passante :



A.III.1.b) L'amplitude complexe I_0 du courant $i(t)$ dans le circuit RC parallèle est :

$I_0 = V_0 (1/R + jC\omega)$. (courant = tension * admittance). Donc :

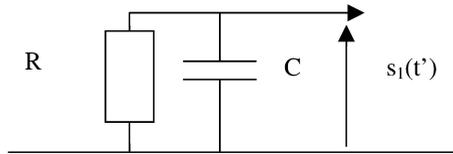
$I_0 = \text{module}(I_0) = V_0 (1 + R^2 C^2 \omega^2)^{1/2} / R$; $\varphi = \text{phase}(I_0)$ soit : $\tan \varphi = RC\omega$.

φ est positif signifie que le courant est en avance sur la tension (circuit capacitif).

A.III.1.c) Le courant s'annule en décroissant pour $\omega t_0 + \varphi = \pi / 2$, soit $t_0 = T/2 - T\varphi/2\pi$.

Juste après t_0 , la diode sera bloquée, puisque le courant y sera inversé.

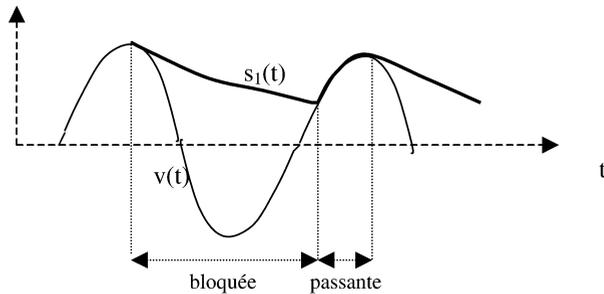
A.III.2.a)



A.III.2.b) La capacité C chargée au temps $t'=0$ à la tension U_0 se décharge dans la résistance R : $s_1(t') = U_0 \exp(-t'/RC)$.

La diode reste bloquée tant que la tension $s(t)$ à l'entrée de la diode reste inférieure à la tension en sortie $s_1(t')$.

A.III.3)



A.III.4.a) Il faut que le paramètre ωRC soit beaucoup plus grand que 1 à la fréquence de la porteuse pour l'éliminer, et nettement inférieur à 1 à celle de la modulation. Pour $f_p = 200$ kHz et $f_m = 1$ kHz, on prendra $\omega RC=1$ à la fréquence $f = \sqrt{f_p f_m}$, soit $RC = \frac{1}{2\pi \sqrt{f_p f_m}} = 10 \mu s$.

A.III.4.b) Si RC est trop faible, $s(t)$ contient la fréquence porteuse. Si RC est trop grand, l'amplitude du signal démodulé est atténuée.

A.III.5) Ce système de démodulation est simple, mais a des inconvénients, par exemple le problème de la surmodulation. Une autre méthode évite cet inconvénient, et s'étend aux autres types de modulation (de fréquence par une « boucle de verrouillage de phase »). Elle consiste à multiplier le signal reçu par un signal à la fréquence porteuse. Dans le produit, la fréquence $f_p + f_m$ est converti à la fréquence $f_p + f_m - f_p = f_m$, et filtrée des composantes haute fréquence $2f_p$, redonne le signal de modulation.

A.IV.) La Terre est entourée de couches ionisées, entretenues par le rayonnement solaire, qui ont la propriété de réfléchir les ondes de fréquence à une fréquence caractéristique (ordre de grandeur 10 MHz) qui dépend de la densité des électrons libres de l'ionosphère. L'explication de ce phénomène n'est pas à la portée d'un élève de lycée. Par réflexion sur ces couches ionisées, les ondes de fréquence inférieure à cette limite peuvent faire le tour de la Terre. On conçoit aussi que cette possibilité de propagation (non en ligne droite) dépende du rayonnement solaire, et soit différente le jour et la nuit.

Les ondes centimétriques se propagent en ligne droite, et traversent l'ionosphère, mais peuvent former des faisceaux de faible ouverture angulaire, très directifs, et donc concentrer l'énergie émise dans une direction précise, en utilisant des antennes de dimensions acceptables (« paraboles »). On dispose ainsi d'un « gain d'antenne » par rapport à une antenne omnidirectionnelle, qui permet la communication dans une direction donnée (satellite de télécommunication géostationnaire) avec une puissance réduite. L'explication (pas vraiment à la portée d'un lycéen) repose sur la diffraction par un obstacle (l'antenne) qui a une ouverture angulaire de l'ordre de λ/d , d dimension de l'obstacle, λ longueur d'onde. Plus λ est faible, plus l'ouverture du faisceau émis (et reçu) par l'antenne est faible pour une antenne de dimension d donnée.

B. DIFFUSION THERMIQUE.

B.I.1) Différents processus de transfert thermique :

- La conduction (loi de Fourier) : exemples : échangeurs de chaleur, isolement et pertes à travers les murs des habitations...
- La convection dans les fluides : une circulation du fluide, causée par les gradients de température, entraîne un transfert thermique accru. Exemples : courants marins, vents, chauffage central par convection, radiateurs convectifs...
- Le rayonnement (lois de l'optique) le chauffage solaire, les lampes à infrarouge, le refroidissement nocturne par temps clair...

B.I.2) Pour un flux $d\phi$ positif (resp. négatif), le transfert thermique a lieu de la surface 1 vers la surface 2 (resp. 2 vers 1).

B.I.3.a) Le signe – dans la loi de Fourier $\vec{j}_Q = -\lambda \vec{\nabla}T$ signifie que le transfert thermique a lieu de la région à la température la plus élevée à la région à la température la plus faible.

B.I.3.b) La conductivité thermique λ a pour dimension $[\lambda] = \frac{[j_Q]}{[\nabla T]} = \frac{[\phi]L}{[S]K}$. λ s'exprime en $\text{watt.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

$$\text{B.II.1)} \quad \vec{j}_Q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \vec{e}_x.$$

$$\text{B.II.2.a)} \quad \mathcal{Q}_1 = -\lambda S \frac{\partial T}{\partial x}(x, t) dt.$$

$$\text{B.II.2.b)} \quad \mathcal{Q}_2 = \lambda S \frac{\partial T}{\partial x}(x + dx, t) dt.$$

B.II.2.c) D'après l'énoncé, le champ de température ne dépend pas de y ni de z , de telle sorte que $\vec{j}_0 = -\lambda \vec{\nabla} T$ est parallèle au vecteur \vec{e}_x . Ainsi le flux thermique à travers la surface latérale est nul car le vecteur \vec{j}_0 est orthogonal à cette surface.

$$B.II.2.d) \delta^2 Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = \lambda S \left(\frac{\partial T}{\partial x}(x+dx, t) - \frac{\partial T}{\partial x}(x, t) \right) dt = \lambda S \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x, t) dx dt.$$

B.II.2.e) La quantité de chaleur reçue par la section $x, x+dx$ sert à élever sa température :

$$\delta^2 Q = c \, dm \, dT = c \, \rho \, S \, dx \, \frac{\partial T}{\partial t} dt.$$

B.II.2.f) De ces deux expressions de δQ_2 on tire : $\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = c \rho \frac{\partial T}{\partial t}$, soit $\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$, a étant la diffusivité thermique : $a = \lambda / c \rho$.

B.III.1) Si $T(0, t) = T_m + T_A \cos(\omega t + \varphi)$ est minimum pour $t=0$, et si $T_A > 0$, alors $\varphi = \pi$.

B.II.2.a) $\theta(z, t) = T(z, t) - T_m$ est solution de l'équation de la chaleur, puisque T et T_m le sont. L'amplitude complexe $\bar{\theta}(z, t) = \theta(z, t) + \theta_1(z, t)$ l'est aussi si θ et θ_1 le sont aussi.

B.III.2.b) Si on suppose que : $\bar{\theta}(z, t) = \bar{\theta}_A(z) \exp(j\omega t)$, $j\omega \bar{\theta}_A = a \frac{d^2 \bar{\theta}_A}{dz^2}$.

B.III.2.c) La solution générale est la somme : $\bar{\theta}_A(z) = A_+ \exp((1+j)z/u) + A_- \exp(-(1+j)z/u)$, avec : $j\omega = (\pm(1+j)/u)^2$: u est la « longueur de diffusion » $u = \sqrt{2a/\omega}$.

B.III.2.d) La première solution A_+ tend vers l'infini avec z , est donc inacceptable : $A_+ = 0$.

B.III.2.e) Avec la condition pour $z = 0$, on obtient : $T(z, t) = -T_A \cos(\omega t - z/u) \exp(-z/u)$.

B.III.3.a) Si $a = 3 \cdot 10^{-7} \text{ SI}$, et $\omega = 2\pi / 1 \text{ an} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$, on a : $u = 1,73 \text{ m}$. La variation annuelle de la température du sol est divisée par e si la profondeur augmente de $1,73 \text{ m}$. Pour la réduire au dixième de celle de la surface, il faut aller à la profondeur : $1,73 \text{ m} \ln(10) = 4 \text{ m}$.

B.III.3.b) A cette profondeur, le retard de phase vaut $z/u = 2,30 \text{ rad}$, soit environ $0,37 \text{ an}$ ou $4,4 \text{ mois}$. Dans cette cave, la température est minimum au mois de juin suivant.

B.III.3.c) Pour les variations journalières de température, la longueur de diffusion est divisée par $\sqrt{365} = 19,1$ et passe à 19 cm . L'écart journalier à 4 m est 10^{-19} fois celui de la surface, et n'est pas mesurable.

C. QUELQUES CONSIDÉRATIONS À PROPOS DES OSCILLATIONS MÉCANIQUES AUTOUR D'UN AXE FIXE.

C.I.1) Résultat classique : $J \ddot{\theta} + C \theta = 0$, équation différentielle du second degré à coefficients constants sans second membre, qui admet pour solution générale des fonctions sinusoïdales du temps : $\theta(t) = A \cos(\omega_0 t + \varphi)$ de pulsation $\omega_0 = \sqrt{C/J}$.

C.I.2.a) Résultat toujours aussi classique : $J \ddot{\theta} + f \dot{\theta} + C \theta = 0$.

C.I.2.b) Suivant la nature des solutions de l'équations caractéristique : $J\alpha^2 + f\alpha + C = 0$:

- Si $f^2 < 4JC$, régime oscillant amorti : $\theta(t) = A \cos(\omega t + \varphi) \exp(-t/\tau)$,
- Si $f^2 = 4JC$, régime critique : $\theta(t) = (At + B) \exp(-t/\tau_c)$,
- Si $f^2 > 4JC$, régime apériodique : $\theta(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$.

C.I.3) Exemple d'oscillateur autour d'un axe fixe le moins amorti possible: le balancier spiral des montres ou horloges mécaniques.

Exemple d'oscillateur autour d'un axe fixe amorti, de préférence au régime critique : l'équipage mobile d'appareils de mesure analogiques, type galvanomètre.

C.II.1) La tige n est soumise au couples de torsion : $-C(\theta_n - \theta_{n+1})$ de la part de la portion de fil entre n et n+1, et au couple $-C(\theta_n - \theta_{n-1})$ de la part de la portion de fil entre n et n-1. Donc

$$J\ddot{\theta}_n = -C(2\theta_n - \theta_{n+1} - \theta_{n-1}), \text{ ou } \ddot{\theta}_n = -\Omega^2(2\theta_n - \theta_{n+1} - \theta_{n-1}), \text{ avec } \Omega = \sqrt{C/J}.$$

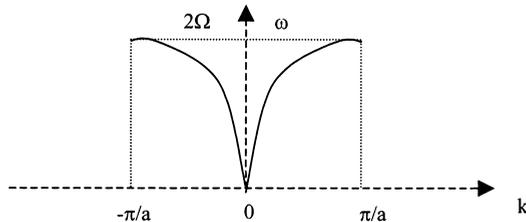
C.II.2.a) La solution $\theta_n(t) = A \cos(kna - \omega t)$, où k et ω sont des constantes, correspond à une onde qui se propage vers les n croissants, si $k > 0$, ou décroissants, si $k < 0$.

C.II.2.b) En formalisme complexe $\theta_n(t) = \text{Réel}(\bar{\theta}_n)$, avec $\bar{\theta}_n = A \exp(j(kna - \omega t))$, on obtient : $\omega^2 = \Omega^2(2 - \exp(jka) - \exp(-jka))$, ou $\omega = 2\Omega |\sin(ka/2)|$.

C.II.2.c) En se limitant aux valeurs positives de ω : $0 < \omega < 2\Omega$ ($0 < \sin(ka/2) < 1$).

C.II.2.d) ka peut être limité à l'intervalle $-\pi, \pi$, puisque k n'intervient que par la fonction périodique $\cos(ka)$. Donc $-\pi/a < k < \pi/a$.

C.II.2.e)



C.II.3) Pour ne montrer que l'onde progressive vers les n croissants $\theta_n(t) = A \cos(kna - \omega t)$, il faut annuler les réflexions de cette onde à l'extrémité, qui donnent naissance à des ondes se propageant en sens inverse. Pour cela, on peut placer à l'extrémité N de l'ondoscope une palette plongée dans un fluide visqueux bien choisi, qui absorbe l'énergie de l'onde incidente.

REMARQUE : Ce moyen, bien connu pour les milieux de propagation à constantes réparties (« adaptation d'impédance » électrique ou acoustique), ne fonctionne, pour un milieu à constantes discrètes comme l'ondoscope, qu'à basse fréquence $\omega \ll \Omega$, si on applique à l'extrémité un amortissement fluide : $f = \sqrt{JC}$. En effet, la vibration θ_N à l'extrémité N vérifie alors l'équation : $f\dot{\theta}_N = C(\theta_N - \theta_{N-1})$, qui admet pour solution l'onde incidente seule : $\theta_n = \text{Réel}(A \exp j(kna - \omega t))$ si les deux conditions suivantes sont remplies : $\omega \ll \Omega$ ($\omega \approx \Omega ka$, $ka \ll 1$, $1 - \exp(jka) \approx jka$), et : $f\omega = Cka$, soit $f = C/\Omega = \sqrt{LC}$.

C.II.4.a) On reconnaît une onde progressive vers les n croissants, d'amplitude A, et une onde de sens opposé d'amplitude B, déphasée dans le temps en $n=0$ par rapport à la précédente.

C.II.4.b) A l'extrémité $n=0$: $\theta_0(t) = A \cos(\omega t) + B \cos(\omega t + \varphi) = 0$ quel que soit t .

Donc pour $\omega t = 0$: $A + B \cos \varphi = 0$; pour $\omega t = \pi/2$: $B \sin \varphi = 0$.

La solution différente de 0 pour n quelconque est : $\theta_n(t) = A(\cos(kna - \omega t) - \cos(kna + \omega t))$.

Où : $\theta_n(t) = 2A \sin(kna) \sin(\omega t)$.

C.II.4.c) Cette solution est de la forme demandée $\theta_n(t) = f(t) g(na)$:

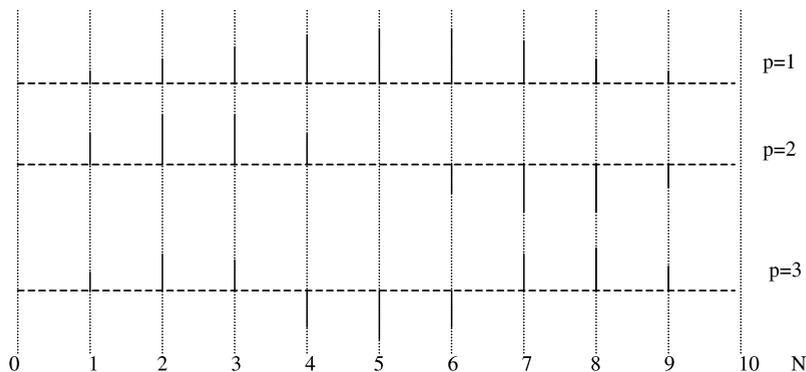
$f(t) = \sin(\omega t)$, $g(na) = \sin(kna)$: ondes stationnaires.

C.II.4.d) $\theta_N(t) = 0$ implique $\sin(kNa) = 0$, donc $k = p \pi / Na$, où p est entier. Il y a N valeurs distinctes de k $0 < p < N$ (les valeurs p et $-p$ correspondent à la même solution).

C.II.4.e) L'équation de dispersion établie plus haut : $\omega = 2\Omega |\sin(ka/2)|$ reste valable, on n'a fait qu'imposer des conditions (aux limites) supplémentaires, nullement en contradiction avec les conditions qui ont servi à établir cette relation de dispersion. Il y a donc N valeurs possibles pour ω : $\omega = 2\Omega \sin(p \pi / 2N)$ p entier $0 < p < N$.

C.II.4.f) $\theta_n(t) = A \sin(p \pi n / N) \sin(\omega t)$. Toutes les tiges vibrent en phase, l'amplitude maximum de chaque tige est une fonction sinusoïdale de n qui s'annule aux extrémités 0 et N . Le nombre entier p est le nombre d'arches de cette sinusoïde entre les deux extrémités.

Schémas pour $N = 10$ à l'instant tel que $\sin(\omega t) = 1$.



C.II.5.a) L'ondoscope possède une énergie cinétique due à la vitesse des tiges, et une énergie potentielle due à la torsion des différents éléments de fil. L'énergie mécanique, somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique, reste constante en l'absence de frottements.

C.II.5.b) Si la tige 0 est excitée avec une fréquence, voisine des fréquences propres calculées ci-dessus, et aussi une phase convenable, il peut ne pas avoir, en l'absence de frottements, de limite à l'énergie mécanique du système, et les amplitudes d'oscillation peuvent augmenter indéfiniment.

C.II.6) Naturellement, on n'observe pas cela, à cause des frottements, et aussi parce cela suppose une excitation de fréquence et de phase très critiques.

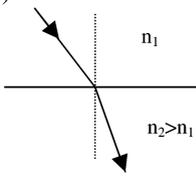
C.II.7) On pourrait mettre simplement en évidence les phénomènes de réflexion et de transmission liés à un changement du milieu de propagation, en surchargeant les tiges d'une zone donnée de l'ondoscope, sans modifier le fil de torsion ou la position des tiges. Phénomènes analogues : en acoustique propagation dans des tuyaux de diamètre différents, en électromagnétisme propagation dans des câbles coaxiaux d'impédances itératives différentes.

D. FIBRES OPTIQUES.

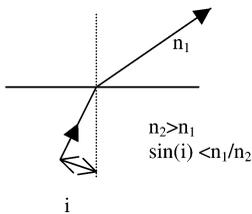
D.I.1) Indice de réfraction : rapport de la vitesse de lumière dans le vide à la vitesse de phase de la lumière dans le milieu.

D.I.2) Voir Cours.

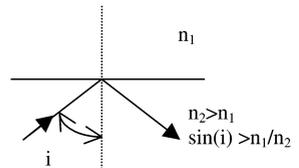
D.I.3)



Passage d'un milieu moins réfringent à un milieu plus réfringent



Passage d'un milieu plus réfringent à un milieu moins réfringent, angle d'incidence < angle de réflexion totale



Passage d'un milieu plus réfringent à un milieu moins réfringent, angle d'incidence > angle réfl. totale

D.II.1) Il faut qu'il y ait réflexion totale, donc n_1 (indice du cœur) $>$ n_2 (indice de la gaine)

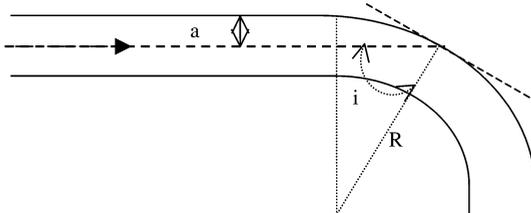
D.II.2.a) Dioptré air-cœur : $\sin(\theta_a) = n_1 \sin(\theta_c)$.

Dioptré cœur-gaine : $n_1 \sin(\pi/2 - \theta_c) > n_2$, ou $\cos(\theta_c) > n_2/n_1$. D'où $\sin(\theta_c) < \sqrt{1 - n_2^2/n_1^2}$

Et $\sin(\theta_a) < n_1 \sqrt{1 - n_2^2/n_1^2} = n_1 \sqrt{2\Delta}$.

D.II.2.b) L'ouverture numérique vaut : $ON = n_1 \sqrt{2\Delta} = 0,21$ soit $\theta_{max} = 12^\circ$.

D.II.3)



La figure ci-dessus montre que l'angle d'incidence i d'un rayon à la distance a de la gaine est telle que : $a = R(1 - \sin(i))$. Mais $\sin(i) > n_2/n_1$ pour qu'il y ait réflexion totale. Donc :

$R > a / (1 - n_2/n_1)$. Or, si $\Delta \ll 1$, $1 - n_2/n_1 \approx \Delta$. Donc $R > R_{max} = a / \Delta = 2,5$ mm.

En pratique, la courbure des fibres ne pose pas de problème.

D.II.4.a) Le trajet du rayon extrême est : $l / \cos(\theta_{max}) = l n_1 / n_2 \approx l / (1 - \Delta) \approx l (1 + \Delta)$.

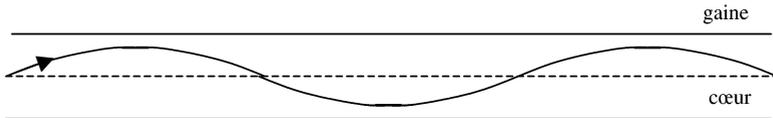
L'augmentation Δt de la durée du trajet est donc : $\Delta t = l \Delta n_1 / c$.

D.II.4.b) $\Delta t = 50$ ns par km de fibre.

D.II.4.c) La durée minimum entre deux impulsions successives est Δt , ce qui limite le débit de la ligne à $1/\Delta t$, soit numériquement : 20 Mbits par seconde pour une fibre de 1 km.

D.III.1) On sait que les rayons lumineux se courbent vers les régions d'indice plus élevé. Il faut donc que l'indice décroisse de l'axe vers l'extérieur de la fibre.

D.III.2) La loi de la réfraction pour un dioptre discret $n_1 \sin(i_1) = n_2 \sin(i_2)$ donne pour un milieu continu $n(r) \sin(i(r)) = \text{Cte}$, ou, puisque $i = \pi/2 - \theta$, $n(r) \cos(\theta(r)) = \text{constante}$.



D.III.3.a) L'énoncé ne définit pas n_0 ; il faut comprendre que n_0 signifie $n(r=0)$: $\sin \theta_0 = \sin \theta_1 / n_0$, $\theta_0 = 8,0^\circ$.

D.III.3.b) L'énoncé demande seulement l'application numérique et un commentaire. En réalité, l'expression fournie par l'énoncé est établie pour un profil $n(r) = n_0 \sqrt{1 - 2\Delta(r/a)^2}$. le facteur 2 au lieu de 4 dans $n(r)$ permettant d'avoir la même ouverture numérique pour la même valeur de Δ . Établissons cette relation (ce qui n'était pas demandé) :

La relation $n \cos \theta = n_0 \cos \theta_0$, avec $\cos^2 \theta = 1/(1 + (dr/dz)^2)$, donne :

$$\left(\frac{dr}{dz}\right)^2 = \frac{n^2}{n_0^2 \cos^2 \theta} - 1. \text{ Pour un profil } n^2 = n_0^2(1 - 2\Delta\left(\frac{r}{a}\right)^2), \text{ et en dérivant par rapport à } z :$$

$$\frac{d^2 r}{dz^2} = -\frac{2\Delta r}{a^2 \cos^2 \theta}, \text{ avec } r(0)=0, \frac{dr}{dz}(0) = \text{tg} \theta_0, \text{ soit } r(z) = \frac{a \sin \theta_0}{\sqrt{2\Delta}} \sin\left(\frac{\sqrt{2\Delta}}{a \cos \theta_0} z\right).$$

Le trajet des rayons est alors sinusoïdal. L'écart maximal est égal à a si $\sin \theta_0 = \sqrt{2\Delta}$.

L'ouverture numérique $ON = \sin(\theta_a) = n_0 \sin \theta_0 = n_0 \sqrt{2\Delta}$, même expression que pour la

fibre à saut d'indice. Le temps du trajet t_{max} du rayon extrême s'écrit : $t_{\text{max}} = \int_{\text{rayon}} \frac{n}{c} ds$;

$$n ds = n dz \sqrt{1 + \left(\frac{dr}{dz}\right)^2} = \frac{n^2}{n_0 \cos \theta_0} dz ; t_{\text{max}} = \frac{n_0}{c \cos \theta_0} \int_0^a dz (1 - \sin^2 \theta_0 \sin^2\left(\frac{\sqrt{2\Delta}}{a \cos \theta_0} z\right)).$$

La fibre est très longue $l \gg a$, $\sin^2(\alpha z)$ a une valeur moyenne égale à $1/2$,

$$t_{\text{max}} = \frac{n_0 l}{c \cos \theta_0} \left(1 - \frac{\sin^2 \theta_0}{2}\right). \text{ L'étalement } \Delta t' = t_{\text{max}} - \frac{n_0 l}{c} = \frac{n_0 l}{c} \left(\frac{1}{\cos \theta_0} - \frac{\sin^2 \theta_0}{2 \cos \theta_0} - 1\right).$$

Revenons à la question posée en faisant l'application numérique demandée : pour $l = 1$ km et $\Delta=0,01$, $\cos \theta_0 = 0,98995$ et $\Delta t' = 2,55 \cdot 10^{-10}$ s.

La réduction de l'étalement d'une impulsion s'explique par le fait que le rayon extrême se propage dans des milieux d'indice plus faible que son homologue de la fibre à saut d'indice.

D.III.3.c) D'où le débit maximal de la fibre à gradient d'indice : $D'_{\text{max}} = 1/\Delta t' = 3,9 \text{ Gbit.s}^{-1}$.

D.III.3.d) Le débit maximal de la fibre à saut d'indice de mêmes longueur et ouverture numérique est 20 Mbit.s^{-1} . On voit l'intérêt des fibres à gradient d'indice, qui supportent, pour la même ouverture numérique, un débit beaucoup plus élevé que les fibres à saut d'indice (dans le rapport $2/\Delta$, ici 200). Ceci justifie leur utilisation, malgré une technologie plus délicate d'un coût plus élevé.

Ajoutons deux remarques culturelles sur des points non abordés par l'énoncé :

- la théorie de l'optique géométrique utilisée ici donne des résultats qualitatifs convenables, mais elle est insuffisante pour un traitement quantitatif des fibres de petit diamètre - de l'ordre de la longueur d'onde lumineuse - qui requiert la théorie électromagnétique.
- on ne tient pas compte ici d'une autre cause, importante, d'étalement des impulsions : la dispersion du verre, variation de son indice avec la fréquence de la lumière. Pour réduire l'effet de la dispersion, il faut utiliser une lumière pour laquelle elle est minimale, à savoir l'infrarouge ($\lambda \approx 1,5 \mu\text{m}$).

CAPES de sciences physiques

Concours externe

SECTION PHYSIQUE ET CHIMIE

Composition de chimie avec applications ♦ Session : 2001

A.I.1.a.

Les huiles essentielles sont très peu solubles dans l'eau. Si on considère que l'eau et l'huile A ne sont pas miscibles à l'état liquide, le diagramme a l'allure suivante :

1 : une phase vapeur contenant A et H₂O

2 : une phase vapeur (A + H₂O) et une phase liquide de A pur

3 : une phase vapeur (A + H₂O) et une phase liquide de H₂O pur

4 : deux phases liquides (A pur et H₂O pur constituent une phase chacun)

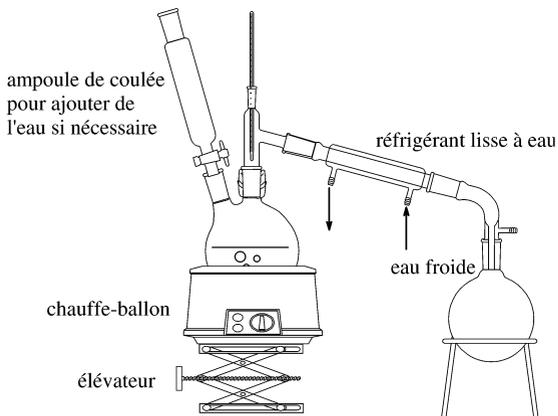
A.I.1.b.

Le système hétérogène bout à partir de la température T_H. La vapeur qui se forme a la composition du point d'hétéroazéotropie (x_H). Le liquide hétérogène s'enrichit en eau.

A.I.1.c.

Il faut que la composition initiale soit supérieure à x_H pour qu'à la fin, il reste uniquement de l'eau et que toute l'huile essentielle ait été entraînée par la vapeur d'eau.

A.I.2.a.



Rem : ce montage est identique à celui d'une distillation simple, sans colonne à distiller.

A.I.2.c.

La Pierre Ponce régule l'ébullition.

A.I.2.d.

La densité de l'huile est proche de 0,9

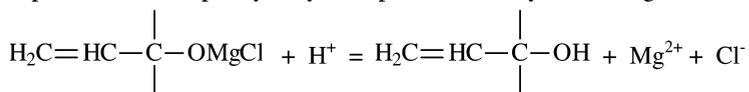
A.I.2.e.

Le sulfate de sodium anhydre est un deshydratant.

A.I.3.a.

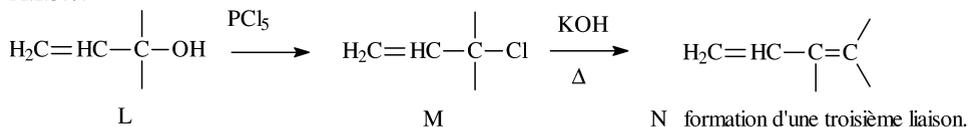
Un alcool ou un éther saturé aurait pour formule $C_{10}H_{22}O$. L a donc deux insaturations qui sont hydrogénables. Il n'y a donc pas de cycle dans la molécule.

L peut être obtenu par hydrolyse du produit d'une synthèse magnésienne :

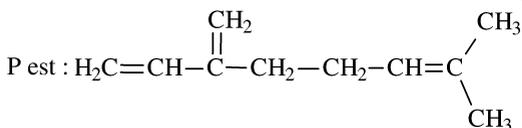
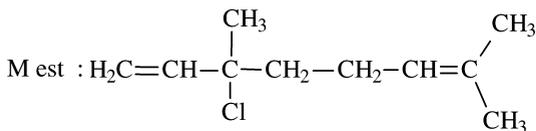
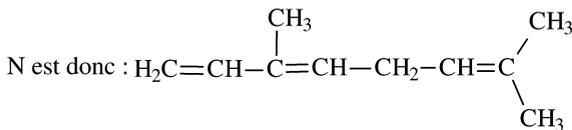
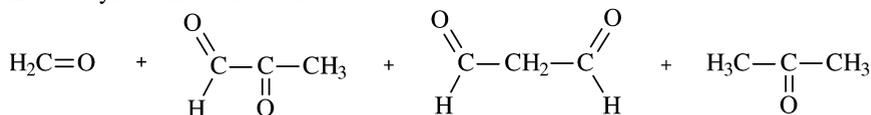


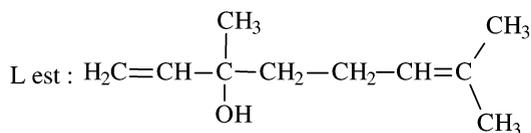
L possède un groupe alcool et deux groupes alcènes.

A.I.3.b.



L'ozonolyse donne dans l'ordre





A.I.3.c.

Après réaction avec l'ozone, on hydrolyse en présence de zinc en milieu acide.

A.I.3.d.

Le passage de M à N ou P est une élimination qui obéit à la règle de Saitzev : on forme l'alcène le plus stable.

A.I.3.e.α.

Il faut un solvant polaire aprotique : une base de Lewis qui stabilise le magnésien. Le caractère aprotique est indispensable, car un acide détruit les magnésiens.

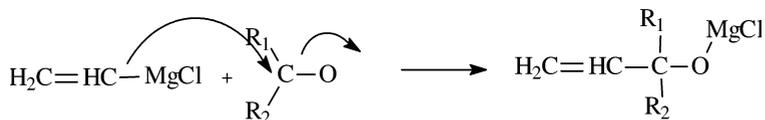
A.I.3.e.β.

Le tétrahydrofurane est un bon solvant de cette synthèse magnésienne.

A.I.3.e.γ.

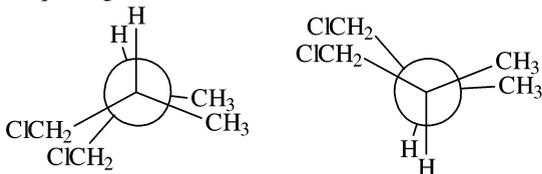
Il faut éviter toute trace d'eau : réactifs et solvants anhydres, verrerie sèche, garde à chlorure de calcium anhydre ou circulation d'azote.

A.I.3.e.δ.



A.I.3.f.

Il s'agit de catalyse hétérogène : les réactifs viennent s'adsorber à la surface du nickel poreux, ce qui fragilise les liaisons H-H et C=C.

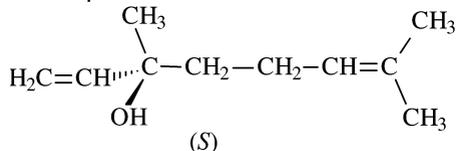


La réaction est stéréospécifique ; en effet, en partant de l'alcène *Z* on obtient un couple d'énantiomères alors qu'en partant de l'alcène *E* on obtient un autre couple d'énantiomères, diastéréoisomères du premier.

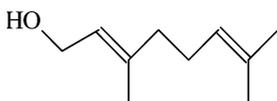
A.I.4.a.α.

Lévogyre : une substance qui fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectiligne dans le sens trigonométrique, lorsqu'on observe le rayonnement dans la direction de propagation, le rayonnement se dirigeant vers l'observateur.

A.I.4.a.β.

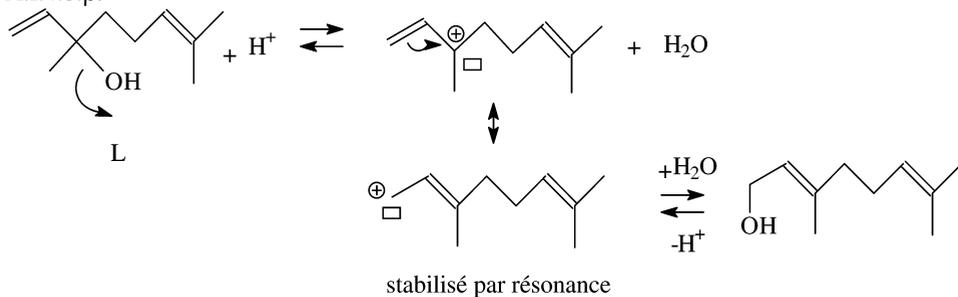


A.I.4.b.α.



Géranol :

A.I.4.b.β.

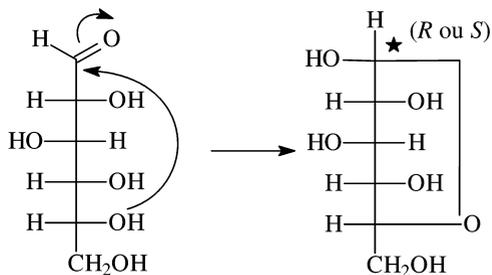


A.I.5.a.

L'hydrodistillation permet d'éliminer les constituants solubles dans l'eau ; elle permet d'entraîner les constituants dont la pression de vapeur saturante est relativement élevée à la température d'ébullition qui est toujours inférieure à 100°C : les composés à très haute température d'ébullition (peu volatils) ne sont pratiquement pas entraînés.

A.I.5.b.α.

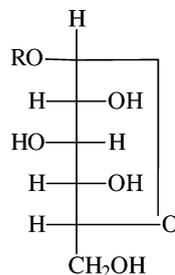
Le cycle se forme par réaction d'hémiacétalisation : addition nucléophile du groupe OH sur le groupe carbonyle C=O :



Il se forme un nouveau carbone asymétrique de configuration *R* ou *S* ; les deux configurations sont équiprobables. On obtient donc deux diastéréoisomères : ceux sont les anomères (α) et (β).

A.I.5.b.β.

L'atome de carbone asymétrique de l'hémiacétal est assez électrophile (avec éventuellement protonation du groupe OH) pour être la cible d'un alcool nucléophile ROH : c'est une substitution nucléophile qui conduit à un acétal cyclique.



A.I.5.b.γ.

L'hydrolyse du glucoside précédent régénère l'anomère du glucose et l'alcool ROH par une réaction équilibrée. L'excès d'eau libère l'alcool favorise la libération de l'huile essentielle ROH.

A.I.5.c.

Le chauffage prolongé en présence d'eau peut provoqué l'hydrolyse des groupes ester. Les doubles liaisons peuvent être hydratées.

A.II.1.

Les potentiels chimiques dans les deux solvants sont : $\mu_A^E(T, x_A) = \mu_A^{E^\circ}(T) + RT \ln(A)_E$ et $\mu_A^S(T, x_A) = \mu_A^{S^\circ}(T) + RT \ln(A)_S$.

Les potentiels chimiques standard dans les deux solvants $\mu_A^{E^\circ}(T)$ et $\mu_A^{S^\circ}(T)$ sont pris en référence au constituant infiniment dilué ; ils dépendent donc du solvant.

A.II.2. A l'équilibre les potentiels chimiques de A dans es deux solvants sont égaux. On en déduit que le rapport des activités ne dépend que de la température :

Les potentiels chimiques dans les deux solvants sont :

$$(A)_S / (A)_E = \exp((\mu_A^{E^\circ}(T) - \mu_A^{S^\circ}(T)) / RT) = k(T)$$

A.II.3.

$k(T)$ est la constante de partage de A entre les deux solvants.

A est plu soluble en phase organique que dan l'eau, donc k est supérieur à 1.

A.II.4.

Il vaut mieux extraire plusieurs fois en fractionnant le volume v disponible.

B.I.1.

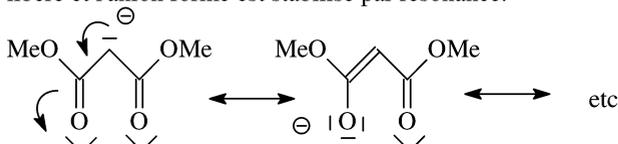
La chromatographie d'adsorption sur couches minces est utilisable au lycée. Pour le principe, se reporter aux ouvrages spécialisés.

B.I.2.

On peut mettre en évidence le groupe carbonyle par le test à la 2,4-dinitrophénylhydrazine. La double liaison C=C peut être mise en évidence par décoloration d'une solution d'eau de brome ou de permanganate de potassium dilué. (rechercher la description des tests et leur interprétation).

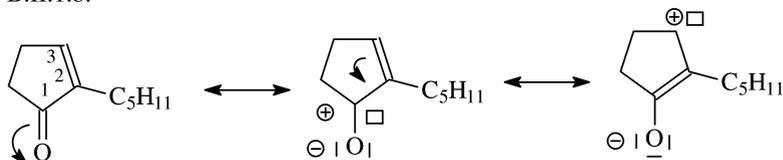
B.II.1.a.

L'acidité des protons centraux du malonate de diméthyle est due à la présence des deux groupes ester qui rendent la liaison C-H très polarisable : sous l'action d'une base le proton est libéré et l'anion formé est stabilisé par résonance.



Cet anion est un bon nucléophile ; le site le plus nucléophile est le carbone central qui est donc le site réactif.

B.II.1.b.

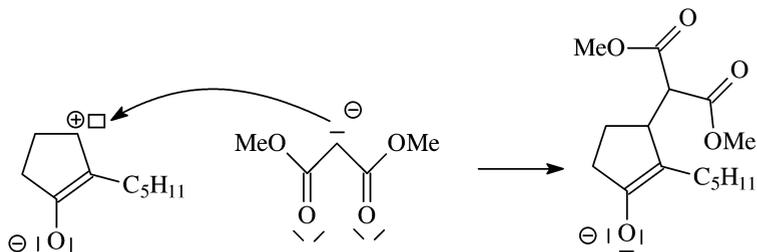


Il y a donc deux sites électrophiles : le carbone du groupe carbonyle et le C₃ de la double liaison C=C.

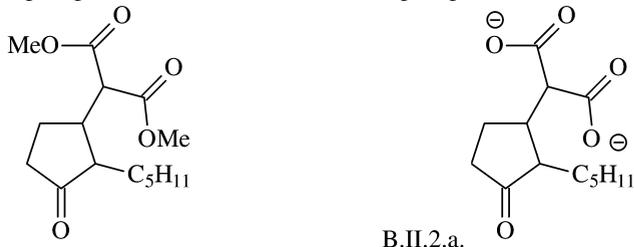
La structure finale montre que l'addition s'est effectuée en C₃ selon un mécanisme d'addition dit "1-4" (numérotation à partir de O). La réaction est sous contrôle orbitalaire. Les orbitales frontalières concernées sont la BV pour cet électrophile et la HO de l'ion malonate.

La BV de l'électrophile est une combinaison linéaire des quatre orbitales atomiques 2p_z des atomes O, C₁, C₂ et C₃. Le coefficient de l'orbitale 2p_z de l'atome C₃ est le plus élevé : c'est la cible du nucléophile.

B.II.1.c.



Après protonation, on obtient un énol, puis par tautomérie l'intermédiaire D :

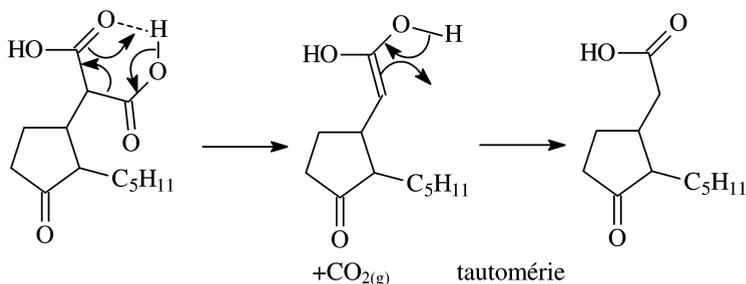


B.II.2.a.

B.II.2.b.

On saponifie les deux groupes ester ; la réaction est totale.

B.II.3.



B.II.4.a.

Le passage à F est une estérification par le méthanol facilitée par une catalyse acide et un chauffage à reflux prolongé.

B.II.4.b.

Le produit final a deux atomes de carbone asymétriques (les deux carbones tertiaires du cycle). Il existe quatre stéréoisomères. La formation de ces carbones asymétriques provient de l'addition 1-4 sur le système conjugué plan. Les proportions doivent être proches de 25%.

B.II.5.

Une recherche sur le site des prix Nobel donnera toutes les réponses possibles.

CAPES de sciences physiques

Concours externe

SECTION PHYSIQUE ET CHIMIE

Composition de chimie avec applications ♦ Session : 2001

Seconde Partie

L'élément Zinc en questions

Partie A : Chimie structurale

A.I. Étude du noyau.

- A.I.1. Isotope : chacun des différents types de noyaux atomiques (ou nucléides) d'un même élément, ayant le même nombre de protons mais un nombre de neutrons différents.
- A.I.2. Soit A_ZX nombre de protons : 30 (ou $Z = 30$ protons),
nombre de neutrons : 38 (ou $A-Z = 38$ neutrons).

A.II. Étude de la structure électronique.

- A.II.1. Règle de Klechkowski :
- Dans un atome polyélectronique, l'ordre de remplissage des orbitales (caractérisées par les nombres quantiques n et ℓ) est celui pour lequel la somme $(n + \ell)$ croît.
 - Quand deux orbitales différentes ont la même valeur pour la somme $(n + \ell)$, l'O.A. qui est occupée la première est celle dont le nombre quantique principal n est le plus petit.
- A.II.2. Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$.
Zn²⁺ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$.
- A.II.3. Élément de transition : élément chimique dont l'atome ou l'un de ses ions les plus courants possède une sous-couche d incomplètement remplie.
Les configurations électroniques de l'atome de zinc et de l'ion Zn(II) montrent que la sous-couche d est totalement remplie donc l'élément zinc ne peut pas être considéré comme un élément de transition.
- A.II.4. Nomenclature : ion tétraamminezinc(II).
(D'après la règle des 18 électrons ou règle de Sidgwick, l'ion Zn²⁺ tend à acquérir la configuration électronique particulièrement stable du Krypton soit 18 électrons de valence $ns^2 (n-1)d^{10} np^6$).
L'ion Zn²⁺ ne possède que 10 électrons de valence ($3d^{10}$). Pour saturer sa couche de valence, l'ion Zn²⁺ tend à former 4 liaisons de coordination avec 4 molécules d'ammo-

niac, chacune apportant un doublet d'électrons ce qui lui confère la configuration électronique de valence du Krypton soit 18 électrons de valence ($4s^2 3d^{10} 4p^6$).

A.III. Étude de la structure cristalline de la blende.

A.III.1. Nombre d'unités formulaires ZnS (ou motifs) dans la maille : 4.

Justifications possibles :

Nombre d'ions Zn^{2+} dans la maille (représentée) : $4 \times 1 = 4$.

Nombre d'ions Zn^{2+} dans la maille : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$.

Soit 4 unités formulaires ZnS

ou

Réseau C.F.C. (avec la moitié des sites tétraédriques remplis) donc nombre de nœuds du réseau $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ nœuds or on associe à chaque nœud un motif (formé d'un ion Zn^{2+} et d'un ion S^{2-}) \rightarrow 4 motifs ou unités formulaires ZnS dans la maille.

A.III.2. Coordinence des ions Zn^{2+} : [4].

Coordinence des ions S^{2-} : [4].

A.III.3. Condition de tangence « anion-cation » : $r(Zn^{2+}) + r(S^{2-}) = \frac{1}{4}\sqrt{3}a$;

Application Numérique : $a = 596$ pm.

A.III.4. $\rho = 4 M_{ZnS} / N_A \cdot a^3$.

Application Numérique : $a = 541$ pm.

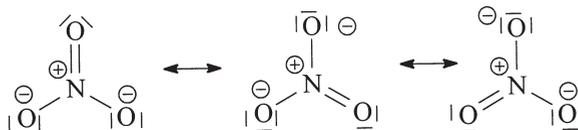
Écart relatif ~ 10 %.

La liaison n'est pas purement ionique : elle présente un caractère partiellement covalent.

Partie B : Étude du laiton

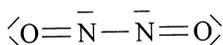
B.I. Questions préliminaires.

B.I.1.



B.I.2. Type AX_3 trigonal plan ($\alpha = 120^\circ$).

B.I.3.



B.II. Oxydation du fil de laiton.

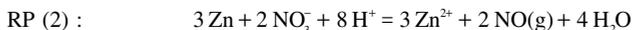
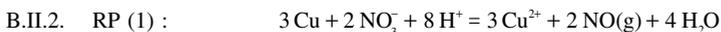
B.II.1. Point de vue strictement thermodynamique : ΔE° suffisamment grand donc comparaison des E° :

$$E^{\circ}(\text{NO}_3^-/\text{NO}) > E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$$

$$E^{\circ}(\text{NO}_3^-/\text{NO}) > E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) > E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

L'ion nitrate peut donc oxyder le cuivre et le zinc (H^+ peut également oxyder le zinc).



B.II.3.
$$n(\text{HNO}_3) = 8/3 \cdot [m_{\text{Cu}}/M_{\text{Cu}} + m_{\text{Zn}}/M_{\text{Zn}}]$$

$$n(\text{HNO}_3) = 8/3 [0,700/63,5 + 0,300/65,4] = 0,0416 \text{ mol} \quad \text{soit: } 0,042 \text{ mol}$$

$$V_{\text{sol}} = (100/52,5) \cdot n(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{HNO}_3) / d \cdot \rho_{\text{eau}}$$

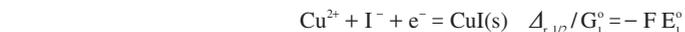
Application Numérique : $V_{\text{sol}} = 3,8 \text{ mL}$ soit: $\sim 4 \text{ ml}$ (avec $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$)

B.II.4. NO_2 (g) gaz toxique.

B.II.5. Porter une paire de lunettes et une paire de gants.
Se placer sous hotte bien ventilée.

B.II.6. Couleur bleue : ions Cu^{2+} hydratés.

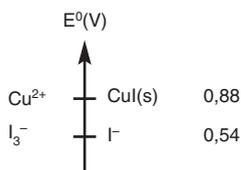
B.III. Dosage des ions Cu^{2+} par iodométrie.



Or :
$$\Delta_r G^{\circ} = \Delta_r G_2^{\circ} - \Delta_r G_1^{\circ} = F(E_2^{\circ} - E_1^{\circ})$$

$$\rightarrow E_1^{\circ} = E_2^{\circ} - (RT/F) \cdot \text{Ln} K_s \quad \text{ou} \quad E_1^{\circ} = E_2^{\circ} - 0,06 \log K_s = E_2^{\circ} + 0,06 \text{ p}K_s$$

Application Numérique : $E_1^{\circ} = 0,88 \text{ V}$

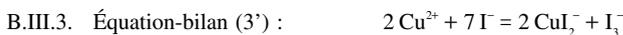


$$\log K^{\circ} = 2/0,06 (E_1^{\circ} - E^{\circ}(\text{I}_3^-/\text{I}^-))$$

$$K^{\circ} = 10^{11,3} \gg 10^4 \rightarrow \text{réaction quantitative}$$

$$\text{ou } \Delta E^{\circ} = 0,34 \text{ V} > \Delta E^{\circ} \text{ lim} = 0,24/2 \text{ V}$$

$$\rightarrow K^{\circ} > 10^4 \text{ réaction quantitative}$$



B.III.4. Nomenclature : ion diiodocuprate(I).

B.III.5. Couleur brune : ion triiodure I_3^- .

B.III.6. $m = \left[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \right] \cdot V \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}) \quad M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}) = 248,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $m = 2,482 \text{ g}$.

B.III.7. Empois d'amidon ou thiodène (ou iodex).

L'indicateur détecte des traces de diiode ; il sera ajouté dans le milieu réactionnel peu avant l'équivalence.



B.III.9. À l'équivalence : $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{eq}} = 2 n(\text{I}_3^-)$

Or d'après (3') : $n(\text{Cu}^{2+})_0 = 2 n(\text{I}_3^-) \rightarrow \boxed{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{eq}} = n(\text{Cu}^{2+})_0}$

$$\left[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \right] \cdot V_{\text{eq}} = \left[\text{Cu}^{2+} \right] \cdot V_0$$

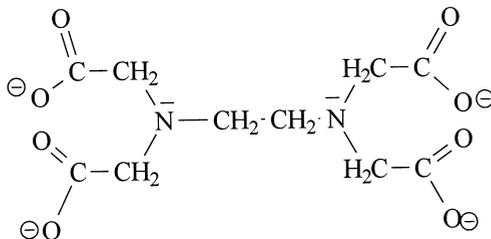
Application Numérique : $\boxed{\left[\text{Cu}^{2+} \right]_s = 0,111 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$

$$m_{\text{Cu}} = \left[\text{Cu}^{2+} \right]_s \cdot V_s \cdot M_{\text{Cu}} \quad m_{\text{Cu}} = 0,111 \cdot 100 \cdot 10^{-3} \cdot 63,5 = 0,705 \text{ g}$$

$$\% m_{\text{Cu}} = (0,705 / 1,000) = 70,5 \%$$

B.IV. Dosage des ions Zn^{2+} par complexométrie.

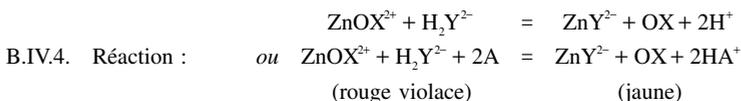
B.IV.1.



B.IV.2. Ligand hexadenté (ou hexadentate) : ligand lié à un atome ou ion central par 6 liaisons de coordination. Or l'ion Y^+ peut se lier à un atome ou ion central par 6 doublets suivant une géométrie octaédrique.

B.IV.3. $K^{\circ} = \beta K_{a_3} K_{a_4} / K_a$ avec K_a constante de couple HA^+ / A ,
avec β constante de formation globale de Zn Y^{2-} .

$\log K^0 = 16,7 + 6,2 + 10,3 - (2 \times 5,1) = 23,0 \rightarrow K^0 = 10^{23,0} \gg 1$ réaction quantitative.



B.IV.5. À l'équivalence :
$$n(\text{EDTA})_{\text{eq}} = n(\text{Zn}^{2+})_0$$

$$[\text{EDTA}] \cdot V_{\text{eq}} = [\text{Zn}^{2+}]_s \cdot V_0$$

Application Numérique :
$$[\text{Zn}^{2+}]_s = 0,045 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$m_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}]_s \cdot V_s \cdot M_{\text{Zn}}$$

Application Numérique : $m_{\text{Zn}} = 0,045 \cdot 100 \cdot 10^{-3} \cdot 65,4 = 0,294 \text{ g}$

Application Numérique : $\% m_{\text{Zn}} = (0,294 / 1,000) \cdot 100 = 29,4 \%$

Comparaison des résultats :

$m_{\text{Cu}} = 0,705 \text{ g}$ et $m_{\text{Zn}} = 0,294 \text{ g}$ soit $0,999 \text{ g}$. de lait commercial. Les résultats sont concordants ; on retrouve les proportions d'un lait 70/30 à 2 % près.

B.IV.6. N.E.T. noir ériochrome T.

Dosage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par l'EDTA (détermination de la durezza d'une eau).

Dosage en milieu tampon ammoniacal / $\text{pH} \sim 10$ (de concentration \sim molaire)

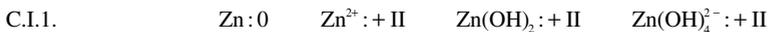
(Cinétique : chauffage modéré possible $\sim 40^\circ\text{C}$) ;

(Indicateur complexométrique en petite quantité).

Repérage équivalence : changement de couleur rouge violacé \rightarrow bleu.

Partie C : Propriétés chimiques du zinc en solution aqueuse

C.I. Étude du diagramme potentiel - pH simplifié du zinc.



C.I.2. Étude du diagramme potentiel-pH simplifié du zinc tracé $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.



Au début de précipitation : $K_s = [\text{Zn}^{2+}]_0 \cdot K_c^2 / h^2$

Application Numérique : $\text{pH}_4 = 7,15 \sim 7,2$



$$K^{\circ} = K_s \cdot \beta_4 = \left[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \right] / \omega^2 = \left[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \right] \frac{h^2}{K_c^2}$$

Fin de redissolution : $K^{\circ} = \left[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \right]_0 h^2 / K_c^2$

Application Numérique : $\text{pH}_5 = 13,10 \sim 13,1$

- C.I.2.b. (1) : $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- = \text{Zn}$
 (2) : $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 e^- = \text{Zn} + 2 \text{OH}^-$
 (3) : $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 2 e^- = \text{Zn} + 4 \text{OH}^-$

C.I.2.c. Frontière 1 : $E_1 = E_1^{\circ} + 0,06/2 \log \left[\text{Zn}^{2+} \right]$

Application Numérique : $E_1 = -0,82 \text{ V}$

Frontière 2 : $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{Zn} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow E_2 = E_2^{\circ} - 0,06 \text{ pH}$

Égalité des potentiels :

pour pH_4 : $E_1 = E_2 \Leftrightarrow E_1 = E_2^{\circ} - 0,06 \text{ pH}_4 \Rightarrow E_2^{\circ} = -0,388 \text{ V} \sim -0,39 \text{ V}$

$E_2 = -0,39 - 0,06 \text{ pH}$

et $E^{\circ}(\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Zn}) = E_2^{\circ} = -0,39 \text{ V}$

autre possibilité :

$$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 e^- = \text{Zn} + 2 \text{OH}^- \rightarrow E_2 = E_2^{\circ'} + 0,06/2 \log 1/\omega^2$$

$$\rightarrow E_2 = E_2^{\circ'} + 0,06 \text{ p}K_c - 0,06 \text{ pH}$$

égalité des potentiels pour pH_4 :

$$E_2^{\circ'} + 0,06 \text{ p}K_c = -0,39 \text{ V} \rightarrow E_2 = -0,39 - 0,06 \text{ pH}$$

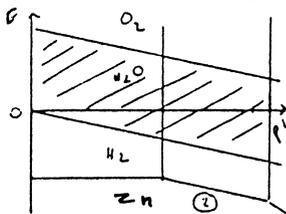
et le potentiel standard du couple $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Zn}$ est :

$$E_2^{\circ} = E_2^{\circ'} + 0,06 \text{ p}K_c = -0,39 \text{ V}$$

C.I.2.d. $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$: $E_6 = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

$\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$: $E_7 = -0,06 \text{ pH}$

Tracé : 2 droites parallèles ayant la même pente que la frontière 2 ;



Domaine de stabilité thermodynamique de l'eau : zone hachurée.

C.I.2.e. *Stabilité du zinc (au degré zéro)* : les domaines de stabilité du zinc et de l'eau sont disjoints pour tout pH (ou comparaison de la position relative des frontières $H^+/H_2(g)$ et frontière 1, 2, 3), donc d'un point de vue strictement thermodynamique, le zinc n'est pas stable en solution aqueuse.

Stabilité du zinc (II) : le zinc au degré d'oxydation (II) est stable en solution aqueuse puisque les domaines de prédominance des ions et le domaine d'existence de l'hydroxyde de zinc (II) ont des parties communes avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

C.I.3. Observation d'un dégagement gazeux : $Zn + 2 H^+ = Zn^{2+} + H_2(g)$.

Identification des ions Zn^{2+} :

Test principal : précipitation et redissolution de l'hydroxyde de zinc (II).

Ajout quelques gouttes de solution concentrée d'hydroxyde de sodium

→ apparition d'un précipité blanc $Zn(OH)_2(s)$

puis ajout d'un excès d'ions hydroxyde de façon à observer la redissolution totale du précipité par formation du complexe $Zn(OH)_4^{2-}$.

Ou même manipulation avec NH_3

Ajout d'une solution concentrée d'ammoniaque : milieu basique donc formation d'un précipité blanc de $Zn(OH)_2(s)$ puis redissolution du précipité en complexe $Zn(NH_3)_4^{2+}$ par ajout d'un excès de NH_3 .

Test d'identification du dihydrogène : combustion explosive.

C.I.4. *Domaine d'immunité* : domaine de stabilité thermodynamique du métal (où l'attaque du métal est thermodynamiquement impossible) - (domaine de Zn).

Domaine de corrosion : domaine où l'oxydation du métal est thermodynamiquement possible ; le métal s'oxyde en espèces solubles (ou perméables) ce qui permet la poursuite de son oxydation - (domaines de Zn^{2+} et $Zn(OH)_4^{2-}$).

Passivation : domaine où l'oxydation du métal est thermodynamiquement possible mais où l'oxyde formé constitue une couche imperméable qui rend une oxydation ultérieure infiniment lente - (domaine de l'oxyde).

C.II. Étude d'une pile zinc / cuivre : la pile Daniell.

C.II.1. Date : 1836 et Leclanché ou Mallory.

C.II.2. Pont en KNO_3 (ou NH_4NO_3 ou KCl) gélifié par un gel (d'agar-agar).

Rôle : assure le passage du courant par migration des ions.

C.II.3. À 298 K, couple M^{2+}/M : $E(M^{2+}/M) = E^0(M^{2+}/M) + 0,06/2 \log [M^{2+}]$

Application Numérique : $E(Zn^{2+}/Zn) = -0,79 V$ et $E(Cu^{2+}/Cu) = 0,32 V$.

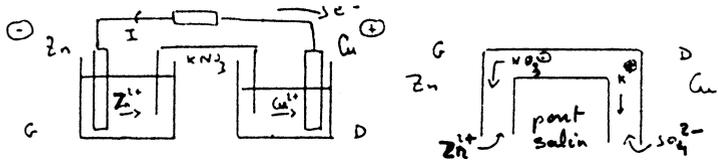
$E(Cu^{2+}/Cu) > E(Zn^{2+}/Zn)$

Pôle positif : lame de Cu et pôle négatif : lame de Zn.

$E_{\text{fem}} = (E^+ - E^-)_{\text{circuit ouvert}}$ et *Application Numérique* : $E_{\text{fem}} = 1,11 \text{ V}$

Si définition algébrique de la fém : $E_{\text{fem}} = (E^D - E^G)_{\text{circuit ouvert}}$
 → $E_{\text{fem}} > 0$ (ou < 0) selon que l'on considère lame Cu à droite, lame Zn à gauche et vice versa.

C.II.4. Schéma :



Oxydation anodique : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$ Réduction cathodique : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$.
 Équation-bilan (pile en fonctionnement) : $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

Anode : Zn et Cathode : Cu.

C.II.5. $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$ $\Delta_{1/2}G_1 = + 2.F.E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$
 $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$ $\Delta_{1/2}G_2 = - 2.F.E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$
 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ $\Delta_r G = \Delta_{r,1/2}G_1 + \Delta_{r,1/2}G_2$

$$\Delta_r G = 2.F \left(E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) - E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \right) = - 2.F.E$$

Lorsque la pile débite, $E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) > 0 \Rightarrow \Delta_r G < 0$

Le signe est prévisible car la réaction chimique est spontanée donc $\Delta_r G \cdot d\xi < 0$; donc dans le cas sens direct $d\xi > 0 \Rightarrow \Delta_r G < 0$.

C.II.6. $\Delta_r G^\circ (298 \text{ K}) = - 2.F. \left(E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \right)$

Application Numérique : $\Delta_r G^\circ (298 \text{ K}) = - 212,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_r G^\circ (T) = - RT \ln K^\circ (T)$$

→ $\ln K^\circ (298 \text{ K}) = - \Delta_r G^\circ (298 \text{ K}) / RT$ *Application Numérique* : $K^\circ = 1,6 \cdot 10^{37} \sim 10^{37}$

C.II.7. Composition :

mmol	Zn	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cu
t _o		40 • 0,25	50 • 0,1	
t		40 • 0,25 - ξ	50 • 0,1 + ξ	ξ final = 40 • 0,25 = 10 mmol
t _f		ξ	15	

Réaction totale → réactif déficitaire (Cu²⁺) ~ totalement consommé ou [Cu²⁺] ~ 0

$$\left(K^\circ (298 \text{ K}) = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) \rightarrow [\text{Cu}^{2+}] \sim 0,30 / 10^{37} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = (50 \cdot 0,1 + 40 \cdot 0,25) / 50 = 0,30 \text{ mol.L}^{-1}$$

C.II.8. $Q = ne^- \cdot F \rightarrow Q = 2 \cdot \Delta n(\text{M}^{2+}) \cdot F = 2 \cdot \xi \cdot F$

Application Numérique : $Q = 1930 \text{ C}$

C.II.9. $\Delta_r G^\circ(T) = -2 \cdot F \cdot E^\circ$ et $\Delta_r S^\circ(T) = -d \Delta_r G^\circ(T) / dT \rightarrow \Delta_r S^\circ(T) = 2 \cdot F \cdot dE^\circ / dT$

D'après la relation de Gibbs-Helmholtz : $d(\Delta_r G^\circ(T) / T) / dT = -(\Delta_r H^\circ(T) / T^2)$

et : $\Delta_r G^\circ(T) = -2 \cdot F \cdot E^\circ \rightarrow \Delta_r H^\circ(T) = -2 \cdot F \cdot (E^\circ - T \cdot dE^\circ / dT)$

ou démonstration avec :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T) ; \Delta_r G^\circ(T) = -2 \cdot F \cdot E^\circ \text{ et } \Delta_r S^\circ(T) = 2 \cdot F \cdot dE^\circ / dT$$

Application Numérique : $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) = -20,9 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(T) + T \cdot \Delta_r S^\circ(T) \text{ ou } E^\circ = -\Delta_r G^\circ(T) / 2 \cdot F$$

et : $\Delta_r H^\circ(T) = -2 \cdot F \cdot (E^\circ - T \cdot dE^\circ / dT)$

(Application Numérique : $E^\circ(298 \text{ K}) = +1,10 \text{ V}$.)

Application Numérique : $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -218,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

C.II.10. Conseil(s) : porter les piles usagées dans une déchetterie (tri sélectif des déchets) ou ramener les piles usagées chez le revendeur (qui devrait disposer de bacs spéciaux pour la récupération des piles), ou les jeter uniquement dans un container spécialement prévu pour la récupération des piles.

C.III. Étude des propriétés chimiques du zinc en solution aqueuse par pH-métrie et conductimétrie

C.III.1. C.III.1.a. Force ionique :

$$I = \frac{1}{2} \left([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot I^2 + [\text{Cl}^-] \cdot (-I)^2 \right) = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

C.III.1.b. $\log \gamma(\text{H}_3\text{O}^+) = -0,5 \cdot I^2 \cdot 0,01^{1/2} \Rightarrow \log \gamma(\text{H}_3\text{O}^+) = -0,05$
 $\Rightarrow \gamma(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,891 \sim 0,89$

par définition, $a(\text{H}_3\text{O}^+) = \gamma(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / C^\circ$ avec :

$$C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow a(\text{H}_3\text{O}^+) = 8,9 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+) \rightarrow \text{pH} = 2,05 \sim 2,1$$

C.III.1.c. $\text{pH} \sim \log [\text{H}_3\text{O}^+]$ avec $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \text{pH} = 2,0$

On peut assimiler activité et concentration pour une solution d'acide chlorhydrique $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

C.III.2. RP : $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{ZnOH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ $K^o = K_a = 10^{-9}$ non quantitative

D'après RP : $K_a = h^2 / (C - h)$ or $h \ll C \rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}C)$

$$\rightarrow \text{pH} = 5,5$$

Approx : autoprotolyse de l'eau $\ll \text{RP} \Rightarrow h \gg \omega$ ou $\text{pH} < 6,5$. $\text{pH} = 5,5$ validé

Approx : Zn^{2+} a très peu réagi vu la valeur de K_a pour une concentration de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (ou $\text{p}K_a - \text{p}C \geq 2$) $\rightarrow [\text{ZnOH}^+] \ll [\text{Zn}^{2+}]$ ou $C \gg h$ ou $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$ or $\text{pH} = 5,5 < 8,0$ validé.

C.III.3. C.III.3.a. Électrode de mesure (ou électrode indicatrice) : électrode de verre ou électrode de verre combinée.

Électrode de référence : électrode au calomel saturé (ou chlorure d'argent ou sulfate de mercure (II)).

NB : électrode de référence interne, généralement au chlorure d'argent.

Précautions :

- ◆ rincer les électrodes à l'eau distillée et les essuyer délicatement (ne pas frotter la membrane de verre ni la pastille poreuse de la référence) ;
- ◆ les fixer correctement sur un support ;
- ◆ ne pas les laisser à l'air, les plonger dans de l'eau distillée en attendant d'effectuer les mesures ;
- ◆ les immerger correctement dans la solution : éviter tout contact avec le barreau aimanté, avec les parois du bécher ;
- ◆ à la fin de la manipulation, ne pas les laisser immergées dans le mélange réactionnel.

C.III.3.b. La réponse de l'appareil (millivoltmètre) est une fonction affine du pH, de la forme : $\Delta E = a \cdot (\text{pH} - \text{pH}_0) + b$ où a et b sont des coefficients dépendants de la nature de chaque électrode et de la température, d'où l'étalonnage nécessaire à l'aide de solutions tampons.

C.III.3.c. Apparition du précipité blanc de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ou hydroxyde de zinc (II), au point anguleux B.

Portion AB : allure courbe de dosage acide fort/base forte : dosage de l'acide chlorhydrique ; confirmé par ailleurs par la valeur expérimentale du pH initial ($\text{pH} \simeq 2$, valeur calculée en C.III.1.c. retrouvée) :



Portion BC : dosage des ions Zn^{2+} selon RP : $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ s (faible évolution du pH liée à la formation d'une espèce insoluble).

Portion CD : saut de pH caractérisant la fin du dosage des ions Zn^{2+} résultant de l'ajout d'un léger excès de base forte.

Portion DE : l'allure de la courbe est due principalement à l'excès de base forte qui impose son pH (la redissolution de l'hydroxyde de zinc(II) en

complexes hydroxylés ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$) n'est que partielle (et non perceptible sur le graphe)).

C.III.3.d. Première équivalence : $C_1 V_0 = C V_b^{\text{eq1}}$
 → Application Numérique : $C_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

$$C(V_b^{\text{eq2}} - V_b^{\text{eq1}}) = 2 \cdot C_2 \cdot V_0 \quad \text{ou} \quad C \cdot V_b^{\text{eq2}} = (C_1 + 2 \cdot C_2) \cdot V_0$$

Application Numérique : $C_2 = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \sim 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

C.III.3.e. Sur portion BC : $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ hyp : réaction quantitative

Calculons K_s par la relation : $K_s = [\text{Zn}^{2+}] \cdot \omega^2$

mol	Zn^{2+}	OH^-
t_0	$C_2 \cdot V_0$	$C \cdot V_b - C \cdot V_b^{\text{eq1}}$
t	$C_2 \cdot V_0 - \frac{1}{2}(C \cdot V_b - C \cdot V_b^{\text{eq1}})$	ϵ

Sur BC : $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{BC}} = [C_2 \cdot V_0 - \frac{1}{2}(C \cdot V_b - C \cdot V_b^{\text{eq1}})] / (V_0 + V_b)$

Au point F : $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{BC}} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} - 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

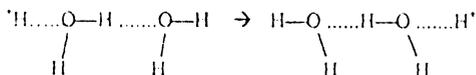
$\text{pH} = 7,7 \rightarrow \omega = 10^{-6,3} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow K_s = 1,00 \cdot 10^{-15} \quad \text{ou} \quad \text{p}K_s = 15,0$

À 25°C $\text{p}K_s = 15,7$ or $\text{p}K_{s,\text{calculé}} = 15,0$; l'écart observé est dû au fait que la force ionique du milieu n'est pas nulle et qu'il faudrait tenir compte des coefficients d'activité des ions dans le calcul de K_s .

C.III.3.f. $\lambda^0(\text{H}^+) = 35,0 \text{ mS.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Cette conductivité est liée à une mobilité électrique particulièrement élevée des ions H_{aq}^+ qui est due à un transfert de charge (ou transfert de proton) rapide le long des chaînes de molécules d'eau associées par liaison hydrogène (phénomène qui se superpose au déplacement des ions H_3O^+).

Schéma :



C.III.3.g. $\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$ avec λ_i conductivité ionique molaire ou
 $\sigma = \sum_i \lambda_i |z_i| C_i$ avec λ_i conductivité ionique molaire équivalente.

σ exprimée en S.m^{-1} ; C_i en mol.m^{-3} ; λ_i en $\text{S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (et z_i nombre de charge sans dimension).

C.III.3.h. Allure de la courbe :



(1) : forte décroissance de σ^* due à la consommation des ions H_3O^+ et valeur élevée de $\lambda^\circ(\text{H}^+)$ malgré l'ajout des ions Na^+ ($\lambda^\circ(\text{Na}^+) < \lambda^\circ(\text{H}^+)$).

(2) : décroissance de σ^* moindre ($\lambda^\circ(\text{Zn}^{2+}) < \lambda^\circ(\text{H}^+)$) liée à la consommation des ions Zn^{2+} (selon $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2\text{s}$) malgré l'ajout des ions Na^+ ($\lambda^\circ(\text{Na}^+) < \frac{1}{2}\lambda^\circ(\text{Zn}^{2+})$)

(3) : forte croissance de σ^* liée principalement à l'excès d'ions OH^- et à la valeur relativement élevée de $\lambda^\circ(\text{OH}^-)$ ainsi qu'à l'ajout Na^+ (sans tenir compte de la faible dissociation du précipité en ion complexe).

Le tracé σ^* permet de linéariser les portions de la courbe et permet une détermination plus aisée des volumes équivalents.

Se placer dans des conditions expérimentales telles que le volume de base ajoutée reste négligeable tout au long du dosage par rapport à V_0 .

→ Ajouter initialement un grand volume d'eau (100 à 200 mL) au volume de solution à doser, ou travailler avec une base plus concentrée (~ dix fois plus) que la solution à doser mais les volumes équivalents très petits alors il faut envisager de doser un grand volume de réactif (50 ou 100 mL).

C.III.4. $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{(s)}$ est une espèce amphotère car $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{(s)}$ est

- ♦ donneur de proton dans le couple $\text{Zn}(\text{OH})_2 / \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ donc espèce acide ;
- ♦ accepteur de proton dans le couple $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}(\text{OH})_2$, donc espèce basique.

ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEMENT

L'énoncé**CAPESA****Concours externe**CONCOURS DE RECRUTEMENT AU PROFESSORAT
DE L'ENSEIGNEMENT DU SECOND DEGRÉ AGRICOLE

Section : Physique - Chimie ♦ Session : 2001

ÉPREUVE N°1**Composition de physique avec applications***(Coefficient : 2 - Durée : 4 heures)*

Matériel autorisé : calculatrice
papier millimétré.

Le barème indiqué correspond à une notation sur 100 points qui sera ramenée à 20 points après correction.

Les candidats sont invités à respecter l'ordre des questions avec leur numérotation exacte. En cas de non réponse, ils devront laisser un espace après le numéro de la question pour indiquer clairement que celle-ci n'a pas été traitée.

Si, au cours de l'épreuve, le 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 correcteurs tiendront le plus grand compte du soin et de la présentation de la copie.

PREMIERE PARTIE (30 points)**Le condensateur et quelques applications****1- CARACTÉRISTIQUES**

1.1 En utilisant le théorème de Gauss, établir l'expression de la capacité C d'un condensateur plan parallèle aux armatures de surface S , distantes de e , séparées par le vide, de longueur infinie, en négligeant donc les effets de bord.

1.2 Un condensateur réel n'étant pas parfait peut être modélisé par un condensateur parfait avec une résistance r montée en dérivation.

1.21 Justifier rapidement cette modélisation.

ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEMENT

- 1.22 On charge un condensateur de capacité $C = 0,5 \text{ mF}$ sous une tension constante $U = 9 \text{ V}$ et on constate en ayant débranché le condensateur, que la tension à ses bornes n'est plus que $U' = 8 \text{ V}$ au bout d'un temps $t = 10 \text{ min}$.
Calculer r et conclure.

2- MESURE DE LA CAPACITÉ D'UN CONDENSATEUR

2.1 1^{ère} méthode

Un type de capacimètre est constitué d'un montage dérivateur alimenté en régime sinusoïdal de fréquence f . On suppose le condensateur parfait.

Ce montage utilise un amplificateur opérationnel (A.O.) supposé parfait. Le condensateur est relié par l'une de ses bornes à l'entrée négative de l'A.O.. L'entrée positive est reliée à la masse. Une résistance R est branchée entre la sortie de l'A.O. et son entrée négative. On applique la tension $e(t)$ entre la masse et le condensateur étudié. On désigne par $u(t)$ la tension de sortie de l'A.O..

2.11 Représenter le schéma du montage.

2.12 Établir l'expression de la capacité du condensateur en fonction de U , E , R et f .

2.13 Calculer C avec $U = 12 \text{ V}$; $E = 12 \text{ V}$; $R = 1000 \Omega$; $f = 100 \text{ Hz}$.

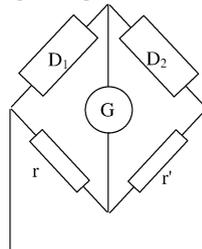
2.2 2^{ème} méthode

On utilise un pont de type Wheastone alimenté par une tension sinusoïdale $u(t)$. Pour chaque détermination, on utilise 2 condensateurs identiques de même capacité C inconnue.

On dispose :

- d'un dipôle noté D_1 constitué d'une résistance R en série avec un des condensateurs de capacité C
- d'un dipôle noté D_2 constitué d'une résistance R , identique à la précédente, montée en parallèle avec l'autre condensateur de capacité C
- de 2 résistances notées r et r' .
- d'un galvanomètre G .

On réalise le montage ci-contre :



L'équilibre du pont (courant nul dans le galvanomètre) ne peut être observé que pour une fréquence particulière de la tension sinusoïdale d'alimentation du pont.

2.21 Établir :

- l'expression de la capacité C en fonction de f et R
- la relation qui doit exister entre r et r' .

2.22 Calculer C et r' .

On donne : $R = 50 \Omega$, $r = 600 \Omega$, $f = 2000 \text{ Hz}$.

ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEMENT

2.3 Proposer une autre méthode pour déterminer C.

3- UTILISATIONS DES CONDENSATEURS

3.1 L'oscilloscope cathodique

Faire un schéma simple et légendé d'un oscilloscope cathodique et expliquer son principe de fonctionnement.

3.2 Le filtre passe-bas

Un filtre passe-bas d'ordre 1 est constitué d'un circuit RC alimenté par une tension d'entrée sinusoïdale $u(t)$. On s'intéresse à la tension de sortie $s(t)$ aux bornes du condensateur de capacité C.

On note U la valeur efficace de $u(t)$ et S celle de $s(t)$.

3.21 Justifier qualitativement l'emploi de l'expression "filtre passe-bas" en étudiant le comportement de ce dispositif successivement à basse puis à haute fréquence.

3.22 Établir l'expression du gain G en fonction de f la fréquence, R et C. On rappelle que

$$G = \frac{S}{U}.$$

3.23 La fréquence de coupure du filtre est notée f_0 .

3.231 Définir cette grandeur.

3.232 Établir l'expression de f_0 en fonction de R et C.

3.24 En déduire l'allure du graphe $G = f(f)$ en précisant les points particuliers.

3.3 Les moteurs monophasés de faible puissance

Dans les moteurs monophasés de faible puissance, on réalise un champ tournant à l'aide de 2 bobines identiques qui constituent le stator. Celles-ci sont disposées orthogonalement :

- l'une d'elles est alimentée directement par la tension $u(t)$
- l'autre est branchée en série avec un condensateur et l'ensemble est alimenté par la même tension $u(t)$.

Le rotor peut être assimilé à un aimant permanent.

Expliquer la création du champ tournant par le stator. En déduire pourquoi le rotor tourne et déterminer sa vitesse de rotation en fonction de la fréquence f de la tension d'alimentation.

SECONDE PARTIE (30 points)

Thermodynamique des réfrigérateurs à compression et à absorption

1 – Étude des deux principes de la thermodynamique.

Une machine thermique ditherme échange avec l'extérieur au cours d'un cycle, un travail W et les quantités de chaleur Q_1 (avec une source chaude à la température T_1) et Q_2 (avec une source froide à la température T_2).

ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEME

1.1 À partir des deux principes de la thermodynamique, montrer que :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \quad \text{et} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

1.2 Montrer qu'un cycle moteur monotherme est impossible (énoncé historique de Kelvin du second principe).

1.3 On se place dans le diagramme de Raveau (système d'axes Q_2 en abscisse et Q_1 en ordonnée).

1.3.1 Donner le lieu des points correspondant à un cycle réversible.

1.3.2 Déterminer le demi-plan interdit par le second principe pour une machine thermique.

1.3.3 Tracer la droite notée Δ , lieu des points correspondant à un travail échangé nul.

1.3.4 D'après les questions précédentes, le domaine possible dans le diagramme de Raveau, pour une machine thermique, se partage en quatre domaines (qui seront notés I, II, III, et IV sur votre diagramme). Parmi ces quatre domaines, deux sont sans intérêts ; les deux autres correspondent aux moteurs et aux récepteurs. Pour chacun de ces domaines, réaliser le schéma de la machine correspondante, en faisant figurer les échanges thermodynamiques selon la convention de la normale entrante. Préciser le moteur et le récepteur.

2 – Étude d'un réfrigérateur à compression.

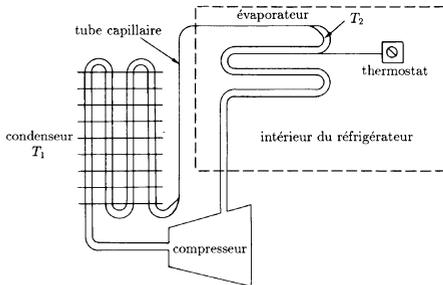


Fig 1 : schéma de principe d'un réfrigérateur à compression

ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEMENT

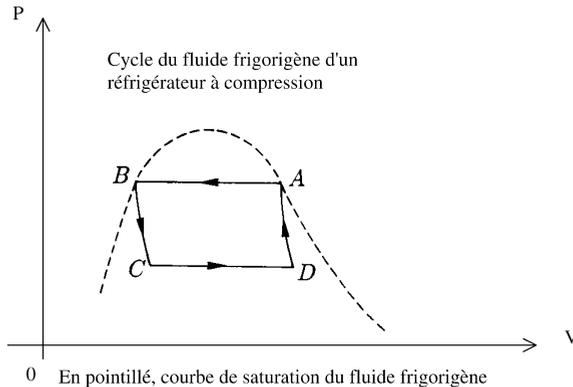


Fig 2

Dans un réfrigérateur à compression, le fluide frigorigène décrit un cycle (voir figures 1 et 2).

Dans le condenseur (*serpentin à l'extérieur du réfrigérateur, source chaude à la température T_1*) : le fluide passe de l'état gazeux à l'état liquide (A \rightarrow B).

Le passage dans le détendeur (*tube capillaire*), produit une détente que l'on peut considérer comme isentropique (B \rightarrow C).

Le fluide pénètre alors dans l'évaporateur (*point froid du réfrigérateur à la température T_2*) dans lequel il continue à se détendre et à se vaporiser (C \rightarrow D) en recevant la quantité de chaleur Q_2 venant des aliments conservés à l'intérieur du réfrigérateur.

La dernière étape du cycle a lieu dans le compresseur (*compression qui ramène le fluide à l'état gazeux, à la température T_1 de la source chaude*).

Le cycle effectué, constitué de deux transformations isothermes réversibles et de deux transformations isentropiques est un cycle de Carnot.

- 2.1 Définir la courbe de saturation.
- 2.2 Schématiser les échanges thermodynamiques entre les deux sources, le fluide frigorigène et l'extérieur.
- 2.3 Représenter le diagramme entropique de ce cycle.
- 2.4 Définir l'efficacité théorique e_t du réfrigérateur.
- 2.5 Établir, par une méthode analytique, l'expression de e_t en fonction des températures T_1 et T_2 .
- 2.6 Retrouver l'expression de e_t par une méthode graphique à l'aide du diagramme entropique.
- 2.7 En pratique l'efficacité est plus faible. Expliquer pourquoi.

3 – Étude d'un réfrigérateur à absorption.

Ce type de réfrigérateur est basé sur la variation de la solubilité des gaz dans les liquides en fonction de la température ; il fonctionne schématiquement avec trois sources de chaleur dont les températures sont constantes et vérifient : $T_1 > T_3 > T_2$.

ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEMENT

Le fluide frigorigène décrit un cycle entre trois sources :

- une source chaude (à la température T_1) à laquelle il prend une quantité de chaleur Q_1
- une source froide (à la température T_2) à laquelle il prend une quantité de chaleur Q_2
- une source intermédiaire (à la température T_3) à laquelle il cède une quantité de chaleur Q_3 .

Aucun travail n'est fourni au fluide ; il suffit de maintenir la source chaude à la température constante T_1 par chauffage (ce système est utilisé sur les petits réfrigérateurs portatifs de camping).

- 3.1 Schématiser les échanges thermodynamiques entre les sources et le fluide.
- 3.2 À partir des deux principes de la thermodynamique, établir les bilans énergétique et entropique.
- 3.3 Définir l'efficacité e_1 de ce type de machine.
- 3.4 Établir l'expression de e_1 en fonction des températures T_1 , T_2 et T_3 (on suppose le cycle réversible).
- 3.5 Calculer e_1 pour $T_1 = 350$ K ; $T_2 = 265$ K et $T_3 = 300$ K.
- 3.6 Calculer l'efficacité e_1 d'un réfrigérateur à compression utilisant les sources aux températures $T_1 = 350$ K et $T_2 = 265$ K précédentes. Commenter le résultat.

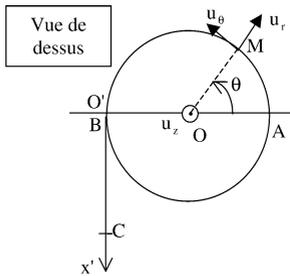
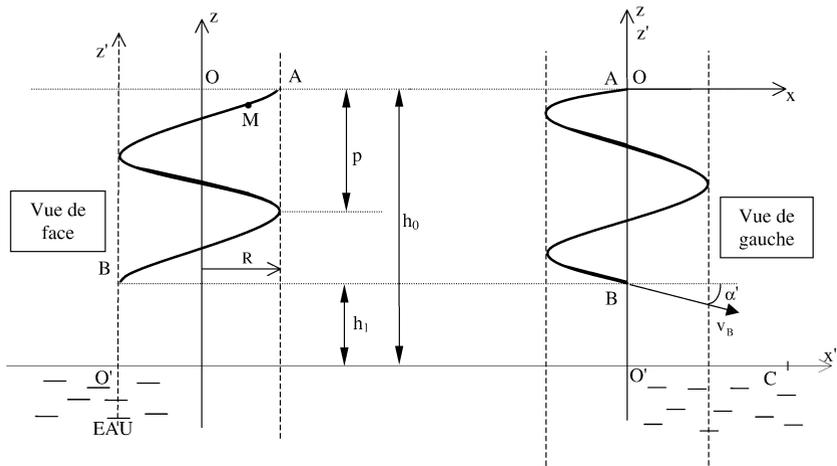
TROISIEME PARTIE (40 points)

Étude d'un toboggan aquatique

Une personne de masse m considérée comme un point matériel M , se laisse glisser sans vitesse initiale sur un toboggan de forme hélicoïdale d'axe vertical Oz , de rayon R et de pas p constant (valeur absolue de la variation d'altitude pour un tour). La personne glisse sur le toboggan avant de tomber en chute libre dans un bassin.

Le départ A et l'arrivée B du toboggan se situent dans le même plan vertical passant par l'axe de l'hélice, respectivement à une hauteur h_0 et h_1 au dessus de l'eau. Un filet d'eau parcourt le toboggan, ce qui permet de négliger dans une première approximation les forces de frottement.

ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEME



Données : $R = 5,0 \text{ m}$; $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$; $m = 50,0 \text{ kg}$; $h_1 = 0,3 \text{ m}$

1- Étude de la trajectoire sur le toboggan

On définit la trajectoire sur le toboggan en utilisant les coordonnées cylindriques d'axe Oz .

$$\begin{cases} r = R \\ z = -\frac{p \cdot \delta}{2 \cdot \delta} \end{cases} \quad \text{avec } p \text{ pas de l'hélice}$$

1.1

1.11 Exprimer la vitesse de la personne en coordonnées cylindriques (u_r, u_θ, u_z) , en fonction de R , p et z .

1.12 En déduire la norme de la vitesse v en fonction de z et λ avec $\lambda = \frac{p}{2\pi R}$.

1.2

1.21 À l'aide d'une étude énergétique du mouvement, établir l'expression de z en fonction de g , et λ .

1.22 En déduire la loi du mouvement $z(t)$.

ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEMENT

- 1.3 En utilisant les expressions de v et z , déterminer l'angle α entre la direction du vecteur vitesse et le plan horizontal. Cet angle correspond à l'inclinaison de l'hélice, angle entre la tangente à l'hélice et le plan horizontal.
- 1.4 On souhaite que le parcours sur le toboggan ait une durée $t_1 = 10$ s.
- 1.41 Établir l'expression de n , nombre de tours du toboggan, en fonction de g , t_1 , λ et R .
- 1.42 Montrer en étudiant la fonction $n(\lambda)$ que n passe par une valeur maximale.
- 1.43 Calculer dans ce cas :
- $$\frac{p}{n}$$
- 1.44 Quelles sont alors les valeurs de la hauteur et de l'inclinaison α de l'hélice ?
- 1.5 La hauteur du toboggan déterminée à la question précédente est trop importante. On réalise un toboggan de hauteur $h' = 10$ m constitué de 2,5 tours.
- 1.51 Calculer le temps de parcours t'_1 du toboggan.
- 1.52 Calculer v_B (norme de la vitesse en B).
- 1.53 Calculer α' , l'inclinaison de cette hélice.

En réalité, malgré le filet d'eau, la personne subit des forces de frottement et sa vitesse à la sortie du toboggan est $v_B = 8 \text{ m.s}^{-1}$. Cette valeur sera adoptée pour la suite du problème. Le temps de parcours de l'hélice est alors $t''_1 = 14,5$ s.

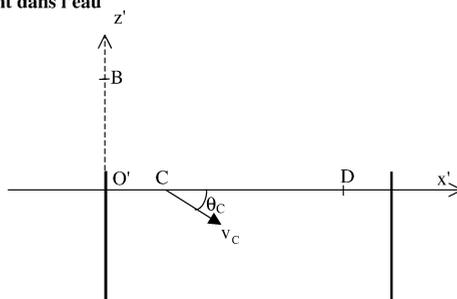
2- Mouvement de chute libre dans l'air

Après son passage en B la personne a un mouvement de chute libre dans l'air pour lequel on négligera les frottements.

- 2.1 Établir l'équation cartésienne de sa trajectoire dans l'air dans le repère $(O'x'z')$.
En donner une représentation schématique en représentant le vecteur v_B .
- 2.2
- 2.21 Déterminer les coordonnées du point C dans le repère $(O'x'z')$, correspondant au point de chute de la personne dans l'eau.
- 2.22 Calculer la durée t_2 du parcours entre B et C.
- 2.3 Déterminer v_C , norme de la vitesse en C et l'angle θ_C , angle entre la direction de la vitesse v_C et l'horizontale.

ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEMENT AGRICOLE – ENSEIGNEME

3- Mouvement dans l'eau



La personne entre dans l'eau en C et en ressort en D. On suppose qu'elle ne nage pas ; elle est soumise à une force de frottement visqueux exercée par l'eau : $f = -kv$, avec $k = 250 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.1 Faire le bilan des forces exercées sur le nageur et donner l'expression de chacune d'elles.

3.2

3.21 Établir l'équation différentielle vectorielle de la vitesse $v(t)$ en utilisant les grandeurs g , k , m et d_h , densité du corps humain par rapport à l'eau.

3.22 Établir par intégration l'expression de $v(t)$. En déduire l'existence d'une vitesse limite V_l . Donner son expression vectorielle.

3.3

3.31 Établir l'expression de $x'(t)$. Montrer que $x(t)$ tend vers une valeur limite notée x'_{lim} à déterminer.

Application numérique : calculer x'_{lim} avec $d_h = 0,9$.

3.32 Donner une allure schématique de la trajectoire, d'une part avec frottement et d'autre part sans frottement.

4- Caractéristiques de l'installation

4.1 En considérant cette valeur de x'_{lim} comme distance maximale à laquelle le plongeur ressortira, en déduire la longueur L du bassin, sachant que pour des raisons de sécurité la personne doit sortir de l'eau à une distance S d'au moins 1 m du bord du bassin, l'autre bord du bassin étant à la verticale de l'extrémité B du toboggan. On prendra pour L la valeur entière exprimée en mètres, immédiatement supérieure à la valeur ainsi déterminée.

4.2 Une barrière est placée au départ du toboggan, elle s'ouvre à intervalles réguliers toutes les T secondes, permettant à chaque ouverture le départ d'une personne. Evaluer la valeur de T sachant que pour des raisons de sécurité on impose un délai de $\Delta t = 10\text{s}$ entre la sortie de l'eau d'une personne et le départ de la suivante. On admettra que la durée du parcours dans l'eau est $t_3 = 2,8 \text{ s}$.