

SESSION 2019

**AGREGATION  
CONCOURS EXTERNE SPECIAL**Section : PHYSIQUE-CHIMIE  
Option : PHYSIQUE**COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE**

Durée : 6 heures

*Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique - à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.*

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

**Cette épreuve comporte deux parties : une partie à dominante physique et une partie à dominante chimie. Les deux parties de l'épreuve devront être rédigées sur deux copies distinctes.**

*Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.**

Tournez la page S.V.P.

## Partie à dominante physique

### Un nouveau système international d'unités fondé sur les concepts fondamentaux de la physique

Dans un article publié en 1900 dans la revue allemande *Annalen Der Physik* (Ann. Physik 1, 69-122 (1900)), le physicien Max Planck proposa d'utiliser les constantes fondamentales de la physique pour construire un système universel d'unités : « *À l'aide des constantes physiques fondamentales, nous avons la possibilité d'établir des unités de longueur, de temps, de masse et de température, qui conservent nécessairement leur signification pour toutes les cultures terrestres et même extra-terrestres* ».

La compréhension fine de nombreux mécanismes de la physique tout au long du XX<sup>e</sup> siècle a conduit à l'émergence de nouvelles techniques expérimentales qui ont permis de mettre en œuvre, dans tous les domaines de la physique, des méthodes de mesure avec des précisions inégalées. De fait, le système international d'unités s'est retrouvé en décalage par rapport aux avancées spectaculaires de la physique moderne aussi bien d'un point de vue conceptuel que technique. L'idée de Max Planck s'est imposée naturellement dans le cadre d'un débat riche et intense au sein de la métrologie, science de la mesure, sur l'opportunité de réviser le système international d'unités (SI) dans cette optique. Ce débat a abouti lors de la 25<sup>e</sup> réunion de la Conférence Générale des Poids et Mesures, en novembre 2014, à l'adoption d'une résolution sur la révision à venir du SI. Le nouveau SI devrait rentrer en vigueur le 20 mai 2019.

Dans le nouveau SI, les sept grandeurs de base seront maintenues et quatre parmi les sept unités de base - à savoir le kilogramme, l'ampère, le kelvin et la mole - seront redéfinies en s'appuyant sur des constantes de la nature. Les nouvelles définitions seront établies à partir des valeurs numériques fixées de la constante de Planck  $h$ , de la charge élémentaire  $e$ , de la constante de Boltzmann  $k_B$  et de la constante d'Avogadro  $N_A$  respectivement. Les définitions des sept unités de base du SI seront toutes exprimées de façon uniforme à l'aide d'une formulation dite *à constante explicite* et des mises en pratique spécifiques seront élaborées afin d'expliquer comment réaliser pratiquement la définition de chacune des unités de base.

Ce problème comporte deux parties indépendantes consacrées à l'étude des concepts fondamentaux à l'origine de deux expériences dédiées à la mesure précise de la constante de

Boltzmann et de la constante de Planck. Dans le futur, ces deux expériences permettront la mise en pratique des nouvelles définitions du kelvin et du kilogramme. L'objectif de la première partie est l'étude de la thermométrie acoustique en phase gazeuse qui fait le lien entre des mesures de la vitesse du son et la constante de Boltzmann. La seconde partie porte sur l'effet Josephson et l'effet Hall quantique à l'origine des étalons de tension et de résistance, le fonctionnement de ces étalons et comment ils sont exploités pour mesurer la constante de Planck dans la balance de Kibble.

## Données

Charge élémentaire $e$	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse d'un électron $m_e$	$9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Constante de Planck $h = 2\pi\hbar$	$6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Constante de Boltzmann $k_B$	$1,380 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

## Relations et formulaire

$$\sin(a + b) = \sin(a) \cos(b) + \cos(a) \sin(b). \quad (1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\alpha \vec{V}) = \alpha \vec{\nabla} \cdot \vec{V} + \vec{\nabla} \alpha \cdot \vec{V}. \quad (2)$$

$$\exp [i\beta \sin \phi] = \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} J_k(\beta) \exp (ik\phi) \quad (3)$$

où  $J_k$  est la fonction de Bessel d'ordre  $k$ .

Pour un fluide homogène à l'équilibre (pression  $P$ , volume  $V$ , température  $T$ , énergie interne  $U$ , entropie  $S$ , capacités thermiques à volume constant  $C_V$  et à pression constante  $C_P$ ):

— Expression de la différentielle de l'énergie interne :

$$dU = TdS - PdV = C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV; \quad (4)$$

— Relation de Mayer :

$$C_P - C_V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2; \quad (5)$$

— Relation de Reech (rapport des compressibilités isotherme  $\chi_T$  et isentropique  $\chi_S$ ):

$$\gamma = \frac{\chi_T}{\chi_S} = \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S} = \frac{C_P}{C_V}. \quad (6)$$

## Partie I : Thermométrie acoustique en phase gazeuse

L'extrait suivant est tiré de la revue *Acoustic gas thermometry* (AGT) de M.R. Moldover *et al.*, *Metrologia* **5** (2014) R1-R19. Il expose les principes de la mesure à visée métrologique de la constante de Boltzmann à partir de mesures de fréquences de résonances acoustique et électromagnétique dans des cavités quasi-sphériques et en discute les incertitudes.

Absolute primary AGT exploits the relationship between the speed of sound in a dilute gas  $u = u(T, P)$  and the thermodynamic temperature  $T$  and pressure  $P$  of the gas :

$$u^2 = \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S = \frac{\gamma^0 k_B T}{m} + A_1(T)P + A_2(T)P^2 + \dots \quad (7)$$

In Eq. (7),  $\rho$  is the mass density of the gas;  $S$  is the entropy;  $\gamma^0 = \frac{C_p^0}{C_v^0}$  is the zero-density ratio constant-volume specific heat to the constant-pressure specific heat that is exactly  $5/3$  for the monatomic gases;  $k_B$  is the Boltzmann constant, and  $m$  is the average mass of an atom or molecule in the gas. Exact thermodynamic relationships connect  $A_1(T)$  and  $A_2(T)$  to the density virial coefficients and their temperature derivatives. For AGT, the speed of sound in monatomic gases has been accurately determined by measuring the acoustic resonance frequencies of gas-filled cavities enclosed by heavy metal walls such as those shown in Fig. (1).

The first equality in Eq. (7) was derived from the linearized Navier-Stokes equations which are themselves derived from the Boltzmann equation. The second equality in Eq. (7) relies on exact thermodynamic relations between the derivative  $\left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S$  and the virial coefficients of the equation of state.

Using Eq. (7), the thermodynamic temperature is deduced from measurements of the speed of sound on an isotherm that are traceable to the meter and the second. For absolute primary AGT using argon,  $A_1(T)$  and  $A_2(T)$  are always fitted to measurements of  $u(P, T)$  and this is usually done for helium-based AGT. An acceptable alternative to fitting helium isotherms is to rely on the values of  $A_1(T)$  and  $A_2(T)$  calculated from quantum mechanics and statistical mechanics. Gavioso *et al.* did this when they measured  $u^2$  in helium at 410 kPa to re-determine the product  $k_B T_{\text{TPW}}$  with a relative standard uncertainty of  $7.5 \times 10^{-6}$ . In their realization of AGT, the uncertainties of  $A_1(T)$  and  $A_2(T)$  contributed less than  $1 \times 10^{-6}$  to the relative uncertainty of  $k_B T_{\text{TPW}}$  where  $T_{\text{TPW}}$  is the temperature of triple point of Water (all uncertainties are standard uncertainties.) Because the calculated values of  $A_1(T)$  and  $A_2(T)$  for helium are functions of the thermodynamic temperature, they are part of the model for the realization of AGT.

Since 1979, absolute primary AGT has been conducted only near  $T_{\text{TPW}}$  and only using highly-refined cavity resonators with fixed dimensions to re-determine the product  $k_B T_{\text{TPW}}$ . Several groups have measured the speed of sound in argon or helium near  $T_{\text{TPW}}$  with relative uncertainties near  $1 \times 10^{-6}$  or less. With one exception discussed below, these groups deduced the speed of sound from measurements of the resonance frequencies of the radially-symmetric oscillations of helium or argon contained within an approximately spherical cavity using the

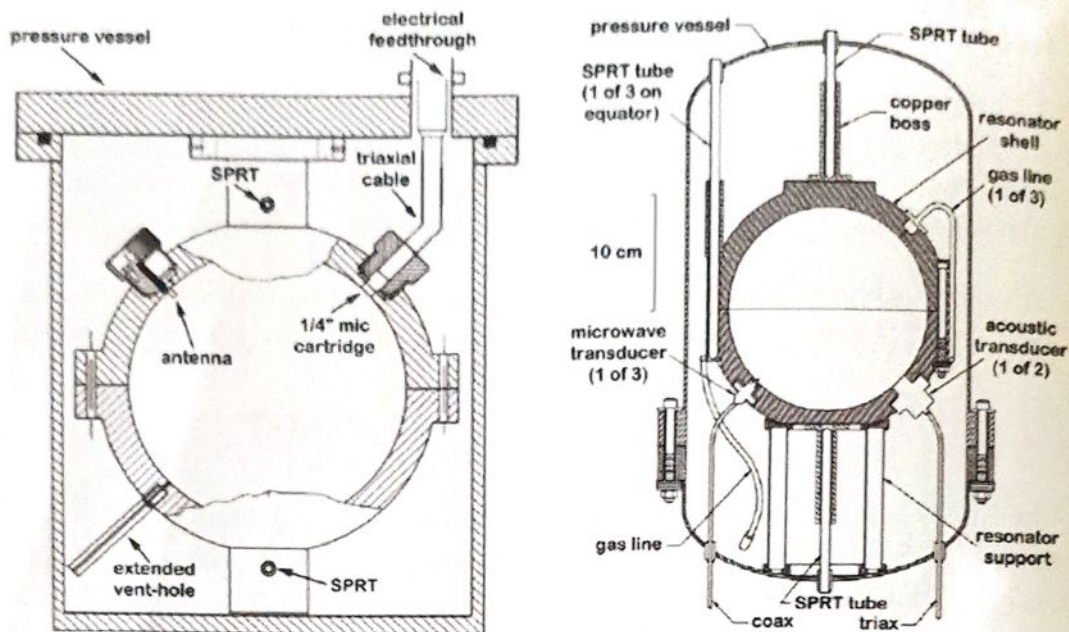


FIGURE 1 – Two Acoustic Thermometers in their Pressure Vessels. The thermometer on the left [Benedetto et al. (2004)] had a cavity radius of 60 mm and it was used from 234 K to 380 K. The thermometer on the right [Strouse et al. (2003)] had a cavity radius of 89 mm and it was used from 273 K to 505 K. Later, two acoustic transducers were replaced with ducts and it was used up to 633 K. [Ripple et. al. (2013)]

relationship :

$$u = \frac{f_a - \Delta f_a}{z_a} \sqrt{6\pi^2 V}. \quad (8)$$

Here  $f_a$  is the measured resonance frequency of the gas oscillation in the mode designated by the subscript 'a',  $\Delta f_a$  is the sum of corrections to the unperturbed resonance frequency  $f_{a0}$ ,  $V$  is the volume of the cavity, and  $z_a$  is a mode-dependent acoustic eigenvalue that was calculated from the shape of the cavity. For the radially-symmetric acoustic modes of a nearly spherical cavity, the eigenvalues  $z_a$  are not sensitive to smooth, volume-preserving departures from a spherical shape in the first order of perturbation but are sensitive in higher orders of perturbation theory. Thus,  $z_a$  can be calculated with a fractional uncertainty on the order of  $(5 \times 10^{-4})^2$  for a cavity manufactured to the readily-attainable tolerance  $5 \times 10^{-4}$ . Then,  $u$  can be measured with an uncertainty on the order of  $10^{-6}$  if the frequency corrections  $\Delta f_a$  and the cavity's volume  $V$  are known with similar uncertainties.

The volume of nearly spherical cavities has been determined with fractional uncertainties of  $1 \times 10^{-6}$  or less by weighing the quantity of mercury or of water that just filled the cavity and relying on literature measurements of the density of these well-characterized liquids. Alternatively, microwave resonances have been used to accurately determine the volume of finely-machined, nearly-spherical, copper-walled cavities with relative uncertainties on the

order of  $10^{-6}$  using the relationship :

$$\textcircled{c} = \frac{n \langle f_m - \Delta f_m \rangle}{z_m} \sqrt{6\pi^2 V}. \quad (9)$$

Here,  $\textcircled{c}$  is the defined speed of light in vacuum,  $f_m$  is the measured microwave frequency,  $n$  is the refractive index of the gas in the cavity at the pressure  $P$ ,  $z_m$  is a mode-dependent microwave eigenvalue, and  $\langle f_m - \Delta f_m \rangle$  is the average of the corrected frequencies of the  $(2l + 1)$  microwave modes that would be degenerate in a perfect spherical cavity. ( $l = 1, 2, 3$ , etc.) Usually, only the triply-degenerate  $l = 1$  modes are used. Equation (9) exploits the theorem that the average frequency of the  $(2l + 1)$  modes is invariant in the first order of perturbation theory but sensitive to small, smooth departures from a spherical shape in higher orders. In one remarkable example, the fractional difference between a microwave volume determination and a weighing volume determination was  $(0.46 \pm 1.81) \times 10^{-6}$ .

The microwave measurements are simplified if the cavity has a 'quasi-spherical' shape, that is, a shape that differs from spherical by just enough to separate the degenerate microwave frequencies, but not so much that the accurate calculation of the microwave and acoustic eigenvalues requires detailed measurements of the shape. Typically, a quasi-spherical AGT cavity approximates a triaxial ellipsoid with axes in the ratios  $1 : (1 + e) : (1 - e)$  and with  $0.0005 < e < 0.001$ . For this family of shapes, the electromagnetic eigenvalues  $z_m$  are known with extraordinarily small uncertainties. For absolute primary AGT with the lowest possible uncertainties, quasi-hemispherical copper cavities have been manufactured by diamond turning. A pair of carefully-aligned, quasi-hemispheres bolted together creates a quasi-spherical cavity. The most attractive features of absolute primary AGT conducted with a noble-gas-filled, quasi-spherical cavity resonator are evident when combining Eqs. (7-9) :

$$\left[ \frac{f_a - \Delta f_a}{z_a} \frac{z_m}{n \langle f_m - \Delta f_m \rangle} c \right]^2 = \frac{5k_B T}{3m} + A_1(T)P + A_2(T)P^2 + \dots \quad (10)$$

The pressure and the dimensions of the cavity only appear in corrections to the lowest order. We emphasize that Eq. (10) is always applied to measurements made with several different microwave and acoustic modes at each temperature and pressure. This redundancy facilitates very precise tests of the theories for the frequency corrections  $\Delta f_a$ ,  $\Delta f_m$  and for the eigenvalues  $z_a$  and  $z_m$ . Indeed, redundancy distinguishes AGT from other forms of gas thermometry. Because the leading term of Eq. (10) contains the ratio  $T/m$  where  $m$  is average atomic mass of the gas, the uncertainty of  $m$  contributes directly to the uncertainty of  $T$ . Commercially prepared helium is predominantly the isotope  $^4\text{He}$  with a sub-part-per million concentration of the isotope  $^3\text{He}$ ; therefore  $m$  is well known for chemically purified  $^4\text{He}$ . In contrast, commercially prepared argon has significant concentrations of several isotopes and the isotopic composition changes from bottle to bottle, even from a single supplier. Therefore, it is difficult to determine  $m$  of an argon sample with a relative uncertainty on the order of  $10^{-6}$ . However, it has been accomplished using isotopic argon standards and analysis for chemical impurities, including other noble gases.

## Principes généraux de l'expérience

1. Le texte explique comment déterminer  $k_B T$  à partir de résonances acoustique et électromagnétique. Définir le concept de résonance en physique. Décrire deux expériences, dans deux domaines distincts de la physique, permettant de l'illustrer.
2. L'AGT utilise le même montage expérimental pour faire des mesures acoustiques et électromagnétiques, ce qu'illustre la similitude des relations (8) et (9). Les ondes acoustiques et électromagnétiques demeurent cependant fondamentalement de natures différentes. Donner quelques éléments qui les distinguent aux yeux d'un physicien.
3. À partir des informations contenues dans le texte, expliciter en une dizaine de lignes le principe de la détermination de  $k_B T$  par la méthode AGT. On précisera l'ensemble des étapes et des mesures nécessaires. Discuter la contribution des incertitudes associées à l'incertitude globale sur la mesure de  $k_B T$ .
4. L'unité légale de température est définie aujourd'hui à partir de la température du point triple de l'eau  $T_{TPW}$ , fixée à 273,16 K. Donner quelques arguments qui justifient ce choix. Préciser en quoi cette définition est problématique du point de vue métrologique.

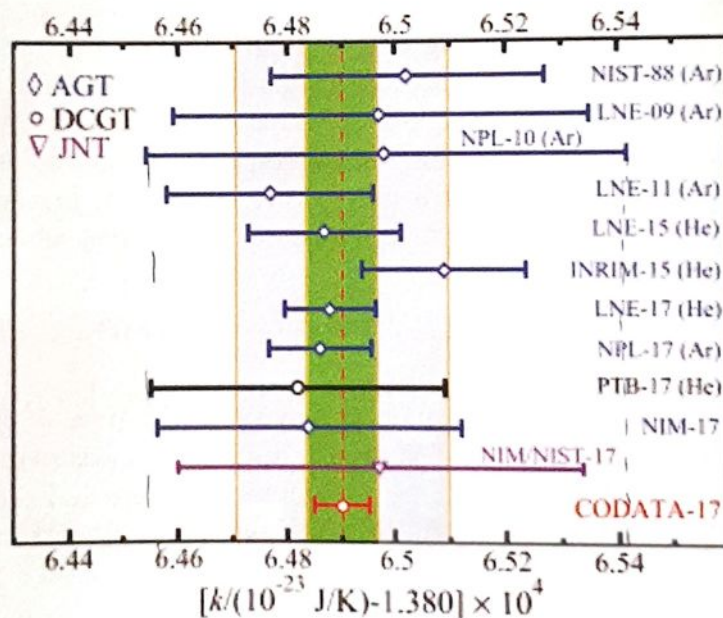


FIGURE 2 – Mesures récentes de  $k_B$  avec leurs incertitudes tirées de l'article *Metrologia* 55 (2018) L13-L16. La valeur (CODATA-17) correspond à la valeur recommandée par le *Committee On Data For Science and Technology*.

5. Actuellement, on ne sait pas mesurer la température du point triple de l'eau  $T_{TPW}$  avec une incertitude meilleure que  $100 \mu\text{K}$ . À partir des résultats présentés sur la figure (2) et d'une estimation de l'incertitude sur  $k_B T$  au voisinage de  $T_{TPW}$ , donner un argument pour soutenir la proposition de redéfinir l'unité de température en fixant la valeur de  $k_B$ .

## Acoustique en cavité

On cherche à modéliser les phénomènes observés dans le domaine de l'acoustique linéaire pour un fluide non dissipatif. On note  $p = p(\vec{r}, t)$  la pression du fluide,  $\mu = \mu(\vec{r}, t)$  sa densité (sa masse volumique),  $\vec{V} = \vec{V}(\vec{r}, t)$  son champ des vitesses. Les équations de la mécanique des milieux continus sont, en l'absence de tout phénomène dissipatif ou diffusif et en négligeant la gravité,

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \mu}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\mu \vec{V}) \\ \vec{0} &= \mu \left[ \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) \vec{V} \right] + \vec{\nabla} p \end{aligned} \quad (11)$$

6. Identifier ces deux équations et donner leur sens physique.

En acoustique linéaire, on s'intéresse à la propagation de perturbations au sein du fluide autour d'un état d'équilibre homogène et au repos, défini par les grandeurs thermodynamiques  $(P, \rho)$ .

On pose donc  $p = P + P_1(\vec{r}, t)$ ,  $\mu = \rho + \rho_1(\vec{r}, t)$ ,  $\vec{V} = \vec{V}_1(\vec{r}, t)$  et on admet que cette perturbation engendre des transformations isentropiques dans le fluide.

7. Montrer que les équations linéarisées deviennent

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{V}_1, \\ \vec{0} &= \rho \frac{\partial \vec{V}_1}{\partial t} + \vec{\nabla} P_1, \end{aligned} \quad (12)$$

8. Montrer que  $P_1 = u^2 \rho_1$ , où l'on introduit  $u^2 = (\partial P / \partial \rho)_S$ ,  $S$  étant l'entropie du fluide à l'équilibre.
9. On s'intéresse uniquement à des solutions qui se propagent. Montrer que le champ des vitesses est à rotationnel nul et peut donc s'écrire sous la forme  $\vec{V}_1 = \vec{\nabla} \tilde{\Psi}$  où  $\tilde{\Psi} = \tilde{\Psi}(\vec{r}, t)$  est appelé potentiel des vitesses. Obtenir et identifier l'équation aux dérivées partielles vérifiée par  $\tilde{\Psi}$ . En déduire que  $u$  est la vitesse de propagation des perturbations au sein du fluide.
10. On cherche des solutions sinusoidales, de fréquence  $f$ , à l'équation aux dérivées partielles vérifiée par  $\tilde{\Psi}$ . Dans ce but, on introduit la grandeur complexe  $\underline{\Psi}$  dont  $\tilde{\Psi}$  est la partie réelle et on suppose que  $\tilde{\Psi}$  s'écrit  $\tilde{\Psi}(\vec{r}, t) = \exp(i2\pi ft) \underline{\Psi}(\vec{r})$ . Montrer que  $\underline{\Psi}(\vec{r})$  vérifie l'équation de Helmholtz

$$\Delta \underline{\Psi} + k^2 \underline{\Psi} = 0, \quad (13)$$

où  $k$  est une constante que l'on explicitera.

On étudie les ondes acoustiques dans une cavité sphérique de rayon  $R$  dont les parois sont supposées ici parfaitement incompressibles et parfaitement conductrices (Fig.(1)).



Les solutions régulières de l'équation (13) en coordonnées sphériques peuvent s'exprimer sous forme d'une combinaison linéaire de la forme

$$\underline{\Psi}(\vec{r}) = \underline{\Psi}(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} a_{lm} j_l(kr) \underline{Y}_{lm}(\theta, \phi), \quad (14)$$

où les  $\underline{Y}_{lm}(\theta, \phi)$  sont les fonctions harmoniques sphériques et  $j_l$  les fonctions de Bessel sphériques.

On a représenté sur la figure (3) les zéros  $z_{n,l}$  des dérivées  $j'_l$  des fonctions de Bessel sphériques. Pour chaque valeur de  $l$ , les zéros sont multiples et indicés par  $n$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) et vérifient asymptotiquement  $z_{n,l} = \frac{\pi}{2}(2n + l - 1)$ .

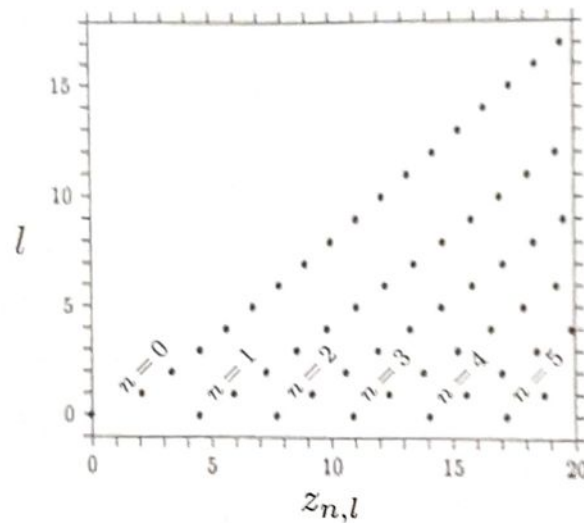


FIGURE 3 – Représentation dans le plan  $(z, l)$  des zéros  $z_{n,l}$  des dérivées  $j'_l(z)$  des fonctions de Bessel sphériques. Ainsi, par exemple  $z_{(n=0,l=1)} \simeq 2$ .

11. Donner la condition limite que doit vérifier  $\underline{\Psi}(\vec{r})$ . En déduire que les ondes acoustiques harmoniques pérennes au sein de la cavité possèdent des fréquences  $f_{n,l}$  bien déterminées. Donner l'expression, en fonction de  $u$  et du rayon  $R_C$  de la cavité sphérique, de la fréquence  $f_{0,1}$ . Justifier pourquoi il vaut mieux travailler avec les fréquences parmi les plus basses possibles.
12. Retrouver la relation (8) en l'absence de correction de fréquence. Estimer, en utilisant la limite à pression nulle de la relation (7), la vitesse du son  $u$  et la fréquence  $f_{0,1}$  pour une cavité de rayon 60 mm et pour de l'hélium à température égale à  $T_{TPW}$  (masse molaire  $M = 4 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $\gamma^0 = 5/3$ ).
13. Citer les différentes méthodes envisagées dans le texte pour mesurer le volume d'une cavité sphérique. Justifier la similitude entre les relations (8) et (9).

## Thermodynamique et vitesse du son

Dans cette partie, on cherche à exprimer la vitesse du son  $u = \sqrt{(\partial P / \partial \rho)_S}$  en fonction de grandeurs thermodynamiques mesurables. On raisonne d'abord sur un système de  $N_0$  moles d'un gaz parfait monoatomique classique.

14. En identifiant la nature de l'énergie interne  $U$  de ce système, montrer que sa capacité thermique à volume constant  $C_V$  est égale à  $C_V^0 = \frac{3}{2}N_0R$ . En déduire sa capacité thermique  $C_P^0$  à pression constante en vous aidant de la relation de Mayer (5).
15. Montrer que, lors d'une transformation isentropique de ce système,  $dP/P + \gamma^0 dV/V = 0$ . Retrouver alors la seconde partie de la relation (7) dans la limite de la pression nulle.

On s'intéresse désormais à un gaz réel de capacité thermique à volume constant  $C_V$  et à pression constante  $C_P$ . Le développement du viriel de son équation d'état à basse pression s'écrit

$$PV_m = RT \left( 1 + \frac{B_2(T)}{V_m} + \frac{B_3(T)}{V_m^2} + \dots \right), \quad (15)$$

où  $V_m$  est le volume molaire. On veut faire le lien entre les coefficients du viriel ( $B_2, B_3 \dots$ ) et ceux ( $A_1, A_2 \dots$ ) du développement de la relation (7) du texte introductif.

16. En utilisant la relation de Reech (6), montrer que le carré de la vitesse du son dans le gaz réel de masse molaire  $M$  peut se développer sous la forme

$$u^2 = \frac{RT}{M} \gamma \left( 1 + \frac{C_2}{V_m} + \frac{C_3}{V_m^2} + \dots \right), \quad (16)$$

où chacun des coefficients ( $C_2, C_3 \dots$ ) s'exprime en fonction de chacun des coefficients ( $B_2, B_3 \dots$ ).

17. Montrer en vous aidant du formulaire que

$$C_V(T, V) = C_V^0(T) - T \int_V^\infty \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV, \quad (17)$$

où  $C_V^0(T) = \lim_{V \rightarrow +\infty} C_V(T, V)$ . En déduire que, dans le cas général,  $\gamma$  dépend à la fois de  $T$  et de  $V$  et que, dans la limite de la pression nulle (c'est-à-dire d'un volume infini),  $\gamma^0 = \lim_{V \rightarrow +\infty} \gamma(T, V)$  peut dépendre de  $T$ .

18. Expliquer la démarche pour obtenir à partir des équations précédentes les coefficients du viriel acoustique de l'équation (7). Faire le calcul explicite pour  $A_1(T)$  et montrer que

$$MA_1(T) = 2\gamma^0 B_2(T) + 2\gamma^0(\gamma^0 - 1)TB_2'(T) + (\gamma^0 - 1)^2 T^2 B_2''(T). \quad (18)$$

Il pourra être utile de relier  $C_V^0(T)$  et  $C_P^0(T)$  à  $\gamma^0$ .

## Partie II : La balance de Kibble

En 1975, le physicien anglais Bryan Kibble proposa une méthode expérimentale remarquable pour mesurer, avec une grande précision, la constante de Planck  $h$ . Le principe consiste à utiliser une balance, selon un protocole de mesure en deux étapes, pour comparer directement la puissance mécanique associée à une masse en mouvement dans le champ gravitationnel terrestre à une puissance électrique. L'idée géniale de Kibble a été d'utiliser des étalons électriques fondés sur des concepts quantiques pour mesurer les grandeurs électriques.

Les trois sections suivantes sont consacrées aux études de l'effet Josephson et de l'effet Hall quantique ainsi qu'au principe de la balance de Kibble.

### Un étalon quantique de tension électrique : effet Josephson

L'un des effets les plus remarquables lié à la supraconductivité est l'effet Josephson, prédit par le physicien britannique Brian David Josephson en 1962 et qui reçut pour ses travaux le prix Nobel de physique en 1973. L'effet Josephson se manifeste par l'apparition d'un courant électrique entre deux matériaux supraconducteurs séparés par une couche très fine (quelques nanomètres) d'un matériau isolant. Ce courant est dû au passage par effet tunnel de paires d'électrons, appelées paires de Cooper, à travers la barrière de potentiel à l'interface des deux supraconducteurs. Cette section porte sur l'étude de l'effet Josephson à l'aide d'une approche semi-classique et sur celle de la configuration expérimentale qui permet d'exploiter cet effet pour réaliser un étalon quantique de tension électrique.

Le modèle quantique de supraconductivité proposé en 1957 par J. Bardeen, L. Cooper et R. Schrieffer (théorie BCS) suppose que les paires de Cooper condensent dans un état quantique macroscopique. Cet état peut être décrit par une fonction d'onde unique  $\psi$  définie par

$$\begin{cases} \psi &= \sqrt{n} e^{i\varphi} \\ \psi\psi^* &= n \end{cases}$$

où  $n$  est la densité numérique de paires de Cooper et  $\varphi$  est la phase macroscopique du supraconducteur.

Dans une jonction Josephson (Fig. (4)), chaque supraconducteur est décrit par sa fonction d'onde macroscopique  $\psi_l = \sqrt{n_l} e^{i\varphi_l}$ , ( $l = 1, 2$ ). Les deux supraconducteurs sont séparés par un matériau isolant (non supraconducteur). Le choix de l'épaisseur de l'isolant est critique : cette épaisseur doit être suffisamment grande pour éviter un passage direct des paires de Cooper mais suffisamment petite pour permettre le couplage par effet tunnel des deux fonctions d'ondes.

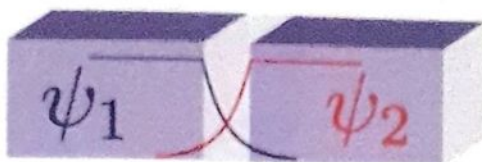


FIGURE 4 – Représentation d'une jonction Josephson constituée de deux matériaux supraconducteurs séparés par une fine couche isolante.

L'évolution des fonctions d'ondes  $\psi_\ell$  au niveau de la jonction Josephson est décrite par deux équations de Schrödinger dépendant du temps

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} &= E_1 \psi_1 + E_J \psi_2 \\ i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} &= E_2 \psi_2 + E_J \psi_1 \end{aligned} \quad (19)$$

où  $E_J$  est appelée l'énergie Josephson et  $E_\ell$  est l'énergie propre du supraconducteur  $\ell$ .

19. Définir en quelques lignes, sans formalisme mathématique, ce qu'est la supraconductivité et en donner quelques applications. On introduira la notion de température critique  $T_c$ .
20. Indiquer quelles sont les propriétés physiques d'une paire de Cooper : charge, masse, spin. Conclure sur la nature statistique (bosonique ou fermionique) des paires de Cooper.
21. Indiquer l'interaction à l'origine de la formation des paires de Cooper. Donner un ordre de grandeur de l'énergie d'appariement, en adoptant  $T_c = 4$  K.
22. À partir des relations (19) et de l'expression de la fonction d'onde  $\psi_1$ , déterminer l'équation différentielle reliant la dérivée temporelle de la phase  $\varphi_1$ , aux densités  $n_1$  et  $n_2$ , aux phases  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  ainsi qu'aux différents paramètres du problème. Déterminer de même l'équation différentielle reliant la dérivée temporelle de la densité  $n_1$  aux densités  $n_1$  et  $n_2$ , aux phases  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  ainsi qu'aux différents paramètres du problème.
23. Donner l'expression du courant  $I_s$  de paires de Cooper à travers la jonction Josephson en fonction de la dérivée temporelle de la densité numérique de paires  $n_1$ .
24. On supposera pour la suite que  $n_1 \simeq n_2 \simeq n_0$ . En déduire des résultats précédents que

$$\begin{aligned} I_s &= I_c \sin \varphi \\ \frac{d\varphi}{dt} &= - \frac{E_2 - E_1}{\hbar} \end{aligned} \quad (20)$$

où  $\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ . On explicitera  $I_c$  en fonction de  $E_J$ ,  $n_0$ ,  $e$  et  $\hbar$ .

La différence d'énergie ( $E_2 - E_1$ ) peut-être contrôlée en appliquant une différence de potentiel  $V$  entre les deux supraconducteurs (Fig. (5)).

25. On applique une tension électrique constante  $V_0$  entre les deux supraconducteurs de telle sorte que les supraconducteurs 1 et 2 soient portés respectivement aux potentiels  $-V_0/2$  et  $+V_0/2$ . Donner l'expression de  $E_2 - E_1$  pour une paire de Cooper. En déduire que le

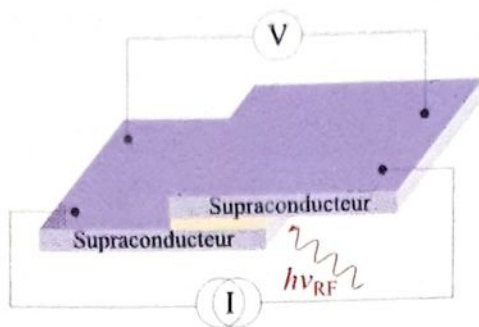


FIGURE 5 – Schéma de contrôle des paramètres courant et tension aux bornes d'une jonction Josephson.

courant  $I_s$  oscille à une pulsation  $\omega_0$  dont on donnera l'expression. Calculer la valeur de la fréquence  $f_0$  associée à la pulsation  $\omega_0$  pour une tension  $V_0$  égale à  $10 \mu\text{V}$ .

Cette fréquence est reliée à la différence de potentiel par une constante universelle indépendante de tout détail microscopique du système. C'est ce résultat remarquable qui a valu le prix Nobel à Josephson et qui est utilisé aujourd'hui pour réaliser le volt.

26. On applique maintenant aux bornes de la jonction une tension alternative de pulsation  $\omega$

$$V(t) = V_0 + V_1 \cos(\omega t) \quad (21)$$

Montrer que le courant supraconducteur s'écrit sous la forme

$$I_s(t) = I_c \sum_{k=-\infty}^{+\infty} J_k \left( \frac{2eV_1}{\hbar\omega} \right) \sin [(\omega_0 + k\omega) t + \varphi_0] \quad (22)$$

où  $\varphi_0$  est une phase initiale et  $J_k$  la fonction de Bessel d'ordre  $k$ .

27. On applique toujours aux bornes de la jonction une tension alternative d'expression  $V(t) = V_0 + V_1 \cos(\omega t)$ , en maintenant constantes l'amplitude  $V_1$  de la modulation et sa pulsation  $\omega$ . En revanche, la constante  $V_0$  peut être ajustée. Montrer que la moyenne temporelle  $\langle I_s \rangle$  du courant est nulle sauf pour des valeurs particulières de  $V_0$ . Donner l'expression de  $\langle I_s \rangle$  pour ces valeurs.

En 1963, le physicien Sidney Shapiro a réalisé l'expérience suivante. Il a irradié une jonction Josephson par un rayonnement électromagnétique radiofréquence de fréquence  $\nu_{\text{RF}}$  (Fig. (5)) et a mesuré la tension électrique qui apparaît aux bornes de celle-ci. Il a observé des paliers sur la caractéristique **courant-tension**, appelés par la suite marches de Shapiro (Fig. (6)). Les paliers de tension sont séparés exactement d'une quantité égale à  $h\nu_{\text{RF}}/(2e)$ .

De nombreuses expériences ont par la suite confirmé ce comportement et montré que le courant supraconducteur obéit à l'équation (23) qui donne la tension continue apparaissant aux bornes de la jonction

$$V_k = k \frac{h}{2e} \nu_{\text{RF}} \quad (23)$$

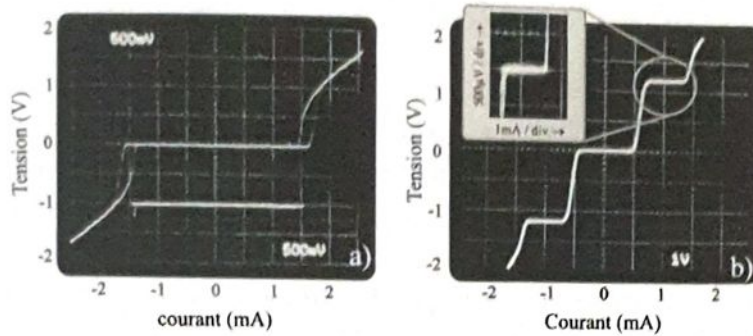


FIGURE 6 – Caractéristique courant-tension d'un réseau constitué de 8192 jonctions Josephson montées en série a) sans irradiation par un rayonnement radiofréquence. b) les jonctions sont irradiées par un rayonnement micro-onde à 70,26 GHz (15 mW). Figure extraite de l'article *O. Kieler et al. Physica C 372-376 (2002)*.

où  $k$  est un nombre entier relatif. La fréquence  $\nu_{RF}$  joue un rôle analogue à celui de la fréquence  $\omega/(2\pi)$  dans la question 26.

28. Expliquer qualitativement ces observations.
29. Calculer la tension associée à la première marche de Shapiro pour une fréquence égale à 70 GHz. La figure (6) représente la caractéristique courant-tension aux bornes de 8192 jonctions Josephson montées en série. Justifier l'intérêt d'utiliser un réseau de jonctions.
30. Indiquer en quoi ce schéma expérimental permet d'obtenir un étalon quantique de tension électrique. Donner l'expression et la valeur numérique du facteur de conversion impliqué.

## Un étalon quantique de résistance électrique : effet Hall quantique

L'effet Hall quantique (QHE) se produit dans un gaz d'électrons à deux dimensions soumis à un fort champ magnétique. Cet effet a été observé pour la première fois en 1980 par K. von Klitzing lors de l'étude des phénomènes de transport dans un transistor à effet de champ (MOSFET) refroidi à une basse température et soumis à un champ magnétique intense. Très rapidement, cette découverte a révolutionné la métrologie électrique puisque l'effet Hall quantique fournit des valeurs quantifiées de la résistance électrique qui ne dépendent que de la charge élémentaire  $e$ , de la constante de Planck  $h$  et d'un nombre entier. Il permet de construire des références standards, des étalons, pour la résistance des matériaux. La compréhension des mécanismes à l'origine de l'effet Hall quantique nécessite un traitement quantique assez complexe. L'objectif de cette partie est d'élaborer l'expression de la résistance de Hall quantique en s'appuyant sur le modèle de l'effet Hall classique et sur un calcul d'ordres de grandeurs qui permet, en partie, de déterminer les conditions expérimentales favorables à l'observation de la quantification de la résistance électrique.

## Préliminaire

31. On considère un électron en mouvement dans le plan horizontal  $(x, y)$  en présence d'un champ magnétique uniforme et constant orienté selon un axe vertical  $z$  ( $\vec{B} = B\vec{e}_z$ ). Obtenir les caractéristiques du mouvement de l'électron. Expliciter la pulsation cyclotron  $\omega_B$  en fonction de  $B$ , de la charge élémentaire  $e$  et de la masse de l'électron  $m_e$ .
32. Dans le cadre du modèle classique de Drude de la conduction électrique sans effet magnétique, un porteur électronique de vitesse  $\vec{v}$  est non seulement soumis à une force électrique (en raison d'un champ électrique  $\vec{E}$ ) mais aussi à une force de la forme  $\vec{f} = -m_e\vec{v}/\tau_e$ . Préciser l'origine de cette force et la signification de  $\tau_e$  pour un matériau conducteur. Obtenir l'expression de la mobilité  $\mu_e$ , telle que  $\vec{v} = \mu_e\vec{E}$  en régime continu (champ électrique  $\vec{E}$  supposé uniforme et constant), en fonction de  $e$ ,  $\tau_e$  et  $m_e$ .

## Résistance de Hall

Dans cette partie, on se propose d'étudier l'effet Hall classique. Pour cela, on considère un ruban métallique de forme rectangulaire ( $L_x \times L_y \times L_z$ ) contenant un gaz d'électrons bidimensionnel ( $L_z \ll L_x$  et  $L_y$ ) et de densité numérique **surfactive**  $n_{el}$ . Ce ruban est placé dans un champ magnétique uniforme et constant  $\vec{B} = B\vec{e}_z$  qui lui est perpendiculaire (Fig. (7)). Le champ électrique est de la forme  $\vec{E} = E_x\vec{e}_x + E_y\vec{e}_y$ .

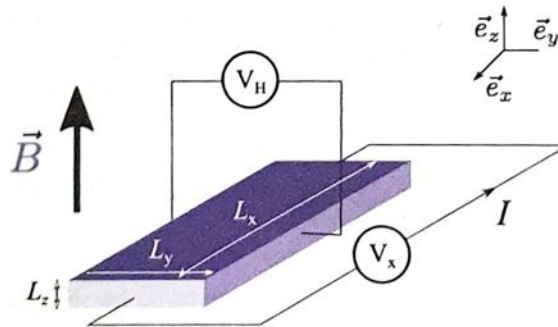


FIGURE 7 – Schéma de principe de l'effet Hall classique.

33. En utilisant le modèle de Drude avec effet magnétique et en régime permanent, montrer que le champ électrique est relié au vecteur densité de courant **surfactive**  $\vec{j}_s$  par la relation

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \rho_0 \begin{pmatrix} 1 & \omega_B \tau_e \\ -\omega_B \tau_e & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{s,x} \\ j_{s,y} \end{pmatrix}$$

Expliciter  $\rho_0$  en fonction de  $e$ ,  $\tau_e$ ,  $m_e$  et  $n_{el}$ .

34. Un courant circule dans la direction  $\vec{e}_x$ . Donner l'expression de la tension de Hall  $V_H$  qui apparaît dans la direction transverse. En déduire l'expression de la résistance de Hall  $R_H = R_{xy} = V_H/I$  en fonction de  $e$ ,  $B$  et  $n_{el}$ . Commenter.

## Ordres de grandeurs et quantification

On s'intéresse à la quantification de la résistance de Hall (effet Hall quantique). L'épaisseur du ruban selon la direction  $z$  est de quelques dizaines de nanomètres.

**Pour les applications numériques, on prendra  $B = 4 \text{ T}$ .**

35. À partir de la quantification du moment cinétique de l'électron, montrer que le rayon minimal de l'orbite cyclotron est de l'ordre de la longueur magnétique  $l_B = \sqrt{\hbar/(eB)}$ . Calculer  $l_B$ .
36. Le spectre d'énergie d'un électron dans un champ magnétique uniforme est donné par les niveaux de Landau

$$E_n = \hbar\omega_B\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (24)$$

où  $n$  un entier naturel. La masse effective  $m^*$  d'un électron dans une hétérostructure GaAs/AlGaAs est égale à  $0,07 m_e$ . Évaluer l'écart en énergie des deux premiers niveaux de Landau, ainsi que la température associée. Commenter.

37. Le caractère bidimensionnel du problème se manifeste par une forte dégénérescence de chaque niveau d'énergie de Landau. On peut l'estimer simplement pour le niveau fondamental par l'approche semi-classique suivante : on admet que chaque état est représenté par une orbite cyclotron dans le plan  $(xy)$  et occupe une surface  $2\pi l_B^2$  sur la surface totale  $S$  accessible (avec  $S \gg l_B^2$ ). Obtenir la dégénérescence du niveau de Landau fondamental. Proposer, hypothèse(s) éventuelle(s) à l'appui, une justification de la relation (25) donnant la densité surfacique électronique dans le cas où les  $p$  premiers niveaux de Landau en dessous du niveau de Fermi sont intégralement remplis

$$n_{\text{el}} = p \frac{eB}{h} \quad (25)$$

Donner un ordre de grandeur de  $n_{\text{el}}$ . Commenter.

38. Montrer à partir des résultats précédents que, dans le régime quantique, la résistance de Hall s'écrit

$$R_H = \frac{1}{p} \frac{h}{e^2} \quad (26)$$

Calculer la valeur numérique de  $R_H$  pour  $p = 1$  (résistance de von Klitzing).

39. Donner les conditions expérimentales requises pour observer la quantification de la résistance prédite par l'effet Hall quantique.

## Principe de la balance de Kibble

Le principe de fonctionnement de la balance de Kibble est illustré sur la figure (8). La balance est composée de deux bras, dont le premier porte la masse  $M_K$  à mesurer ainsi qu'une bobine mobile le long de l'axe vertical  $Oz$ . La bobine est composée de  $N$  spires identiques horizontales. On note  $L$  la longueur totale du fil de la bobine. L'ensemble est plongé dans un champ magnétique radial de module  $B$  supposé identique en tout point



des spires. Le second bras porte une tare T dont la masse est ajustée pour compenser, en l'absence de  $M_K$ , la masse de la bobine et des suspensions. L'expérience se déroule en deux phases : la phase statique (mode force) et la phase dynamique (mode vitesse).

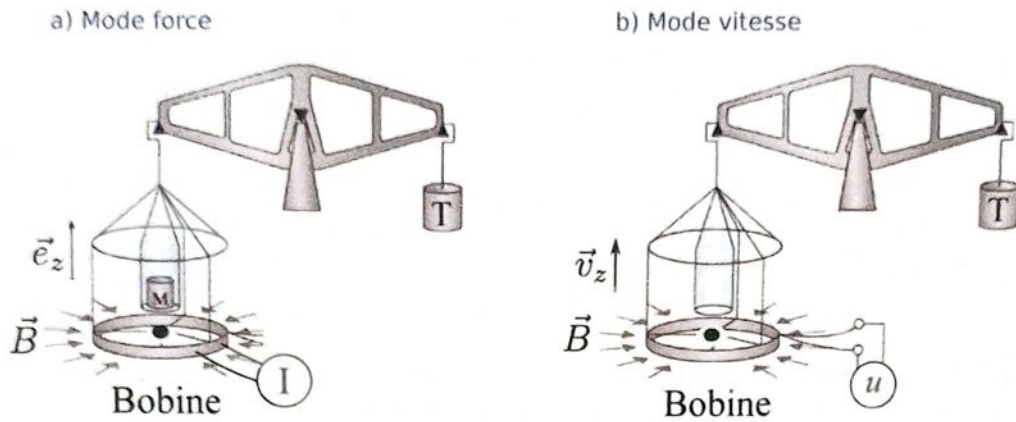


FIGURE 8 – Principe de la balance de Kibble.

40. En mode force, la masse  $M_K$  est placée sur le plateau et on fait circuler un courant constant  $I$  pour rétablir l'équilibre de la balance. Faire un (ou des) schéma(s) soigné(s) en précisant le sens donné à  $I$  pour rétablir l'équilibre. Déterminer l'expression de la force de Laplace  $\vec{F}$  exercée sur la bobine. En déduire la relation liant à l'équilibre  $M_K$ ,  $B$ ,  $I$ ,  $L$  et l'accélération de la pesanteur  $g$ .
41. En mode vitesse, la masse  $M_K$  est retirée et le circuit de la bobine est ouvert. Celle-ci est alors animée d'un mouvement vertical d'ensemble à la vitesse  $\vec{v}_z = v_z \vec{e}_z$ . On mesure aux bornes de la bobine une tension  $u$  positive associée à une force électromotrice. Exprimer  $u$  en fonction des données du problème.
42. En déduire que  $M_K g v_z = u I$ . Expliquer quel est l'intérêt du protocole de mesure qui consiste à combiner le mode force et le mode vitesse.
43. Le courant peut-être mesuré à partir de la chute de tension  $u'$  au travers d'une résistance  $R$ . Dans l'expérience, les tensions sont mesurées par rapport à un étalon de tension Josephson et les résistances par rapport à un étalon de résistance Hall. Les mesures peuvent être exprimées ainsi

$$u = C_1 k f_{J,1} \frac{h}{2e} \quad (27)$$

$$u' = C_2 k' f_{J,2} \frac{h}{2e} \quad (28)$$

$$R = C_3 \frac{1}{p} \frac{h}{e^2} \quad (29)$$

où les quantités  $C_i$  représentent les facteurs de calibration,  $f_{J,i}$  les fréquences Josephson

et  $k$ ,  $k'$  et  $p$  des nombres entiers naturels. Montrer que l'on obtient au final la relation

$$M_K = \frac{C}{4} f_{J,1} f_{J,2} \frac{h}{g v_z} \quad (30)$$

Expliciter l'expression de  $C$ .

44. Citer une méthode permettant de mesurer la vitesse et l'accélération avec une très bonne précision.

TABLE III. Sources of uncertainty in this measurement of  $h$ . All entries are relative standard uncertainties ( $k = 1$ ).

Source	Uncertainty ( $10^{-9}$ )
Statistical	24.9
Magnetic field	15.4
Electrical	10.9
Alignment	6.5
Mass metrology	6.3
Mathematical	5.0
Balance mechanics	5.0
Local acceleration, $g$	4.4
Velocity	1.7

FIGURE 9 – Bilan des incertitudes sur la mesure de la constante de Planck  $h$ . Extrait de l'article *Review of Scientific Instruments* **87**, 061301 (2016).

45. L'une des balances de Kibble des plus précises au monde est celle du *National Institute of Standards and Technology* aux États-Unis. La figure (9) présente la liste des effets systématiques identifiés sur cette expérience lors de la mesure de  $h$  réalisée en 2016, ainsi que les incertitudes associées. Donner l'incertitude globale sur la valeur de  $h$  et identifier l'effet systématique prépondérant.
46. En conclusion, montrer qu'en fixant la valeur numérique de la constante de Planck  $h$ , la balance de Kibble permet de ramener la mesure de la masse à une mesure de fréquence. Expliciter l'intérêt de cette approche.

# Partie à dominante chimie

## AUTOUR DU FER

Le fer est un métal connu et utilisé depuis plus de 2000 ans et n'a été devancé dans ses applications que par le bronze qui est obtenu à des températures plus basses. Il s'agit d'un élément abondant dans l'écorce terrestre (quatrième rang) qui présente l'avantage de ne pas être toxique pour les organismes vivants. Même si ses principales propriétés physiques et chimiques ont été déterminées au cours des siècles précédents, le nombre d'études sur de nouveaux composés contenant l'élément fer a augmenté ces dernières années. Par exemple, un effort important a porté sur le remplacement des métaux rares et chers (Ru, Pd...) par des composés à base de fer en catalyse homogène et hétérogène. Cette orientation est soutenue par plusieurs appels à projets européens qui visent justement à réduire la dépendance vis-à-vis des ressources rares.

*Les différentes parties de cette épreuve sont largement indépendantes. Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis et concis.*

### DONNÉES

#### Numéro atomique et masse molaire atomique

Élément	H	C	N	O	Al	P	S	Fe	Ru
Numéro atomique	1	6	7	8	13	15	16	26	44
Masse molaire / g·mol <sup>-1</sup>	1,0	12,0	14,0	16,0	27,0	31,0	32,1	55,8	101,1

#### Données thermodynamiques à 298 K

	CO(g)	C(gr)	CO <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	Fe(s)	FeO(s)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-110,5		-393,5			-272,1	-1121	-824,2
$S^\circ / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	197,6	5,8	213,8	205,1	27,3	60,7	145,2	87,4
$C_p^\circ / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	29,1	8,2	37,1	29,4				

	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	CH <sub>3</sub> OH(l)	CH <sub>3</sub> COOH(l)	HCOOH(l)	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (l)	H <sub>2</sub> O(l)	H <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f G^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-174	-166	-389	-361	-332	-237	0

#### Cristallographie

Transition de phase : Fe( $\alpha$ ) (CC ;  $a = 286$  pm) = Fe( $\gamma$ ) (FCC ;  $a = 360$  pm) à 910 °C

Transition de phase : Fe( $\gamma$ ) (FCC ;  $a = 360$  pm) = Fe( $\beta$ ) (CC ;  $a = 293$  pm) à 1394 °C

Température de fusion de Fe(s) : 1538 °C

### Potentiels standard par rapport à l'ESH, à 298 K

$$\begin{aligned} E_1^0(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) &= 0,77 \text{ V}, & E_2^0(\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})) &= 1,51 \text{ V} \\ E_3^0(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) &= 1,23 \text{ V} & E_4^0(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) &= 0,00 \text{ V} \\ E_5^0(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})) &= 1,36 \text{ V} & E_6^0(\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_2(\text{g})) &= 0,17 \text{ V (couple lent)} \\ E_7^0(\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})) &= 0,96 \text{ V} \end{aligned}$$

### Constantes :

$$\text{On pose : } \alpha = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V, à } 298 \text{ K}$$

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

$$\text{Constante d'Avogadro : } N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Charge élémentaire : } e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$$

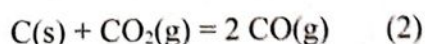
### A. Thermodynamique

- 1) Donner la configuration électronique du fer. En déduire sa position dans le tableau périodique. Indiquer le(s) nombre(s) d'oxydation attendu(s) pour le fer.

Le fer métallique est obtenu par réduction des oxydes de fer dans les hauts-fourneaux qui fonctionnent à pression atmosphérique. Le carbone (coke), introduit en même temps que le minerai, sert à la fois à chauffer le milieu et à produire le réducteur réellement mis en jeu : le monoxyde de carbone. (CO)

- 2) Écrire l'équation de la réaction (1) de combustion du carbone pour une mole de dioxygène. Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K. Commenter la valeur obtenue. En faisant une hypothèse que l'on justifiera, déterminer la valeur de la température maximale du gaz produit si les réactifs initialement à la température de 298 K sont introduits en proportions stœchiométriques.

Le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2(\text{g})$  peut réagir avec le carbone en excès suivant la réaction d'équation :



- 3) Déterminer la valeur de la température d'inversion  $T_i$  pour laquelle la constante d'équilibre de la réaction (2) est égale à 1.
- 4) Calculer les valeurs des pressions partielles en monoxyde de carbone et en dioxyde de carbone en équilibre avec le carbone graphite pour une pression totale de 1,0 bar et une température de 1000 K.

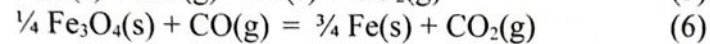
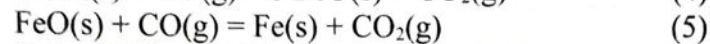
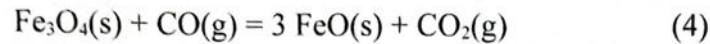
Les oxydes de fer les plus courants sont  $\text{FeO}(\text{s})$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ .

- 5) Déterminer le(s) nombre(s) d'oxydation de l'élément fer dans chacune de ces trois espèces.

Afin d'obtenir du fer métallique, les minerais de fer sont réduits par le carbone dans les hauts-fourneaux. Le carbone est introduit en excès. Dans ce cas, on peut admettre que l'équilibre (2) est atteint dans l'ensemble du haut-fourneau. Le réducteur utilisé est alors le monoxyde de carbone.

- 6) Représenter les schémas de Lewis du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone. En déduire la géométrie de la molécule de dioxyde de carbone.

- 7) Écrire l'équation de la réaction (3) de réduction de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  en  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$  par le monoxyde de carbone, en prenant 1 comme nombre stœchiométrique pour le monoxyde de carbone. Donner l'expression de  $P_{\text{CO}}/P_{\text{tot}}$  en fonction de  $K_{(3)}^\circ(T)$ ,  $P_{\text{tot}}$  étant la pression totale du système et  $K_{(3)}^\circ(T)$  la constante thermodynamique de l'équilibre (3). Pour simplifier, on supposera que la phase gaz n'est constituée que de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone.
- 8) Dans le haut-fourneau, les réactions (4), (5) et (6) dont les équations sont données ci-dessous, peuvent avoir lieu. Déterminer la valeur de la variance d'un système constitué des solides C, Fe, FeO,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et des gaz CO et  $\text{CO}_2$  en équilibre. La pression dans le haut fourneau étant de 1 bar, indiquer si un tel système existe.



- 9) Le diagramme (annexe 1) représente l'évolution du rapport  $P_{\text{CO}}/P_{\text{tot}}$  à l'équilibre pour les réactions (2), (4), (5) et (6), la pression totale fixée à 1,0 bar. Associer à chacun des domaines A, B et C, le domaine de stabilité du fer et des oxydes considérés ici.
- 10) En déduire les conditions minimales de fonctionnement d'un haut-fourneau.

À la base du haut-fourneau, le fer liquide obtenu contient du carbone. Le diagramme de phase du système Fe/C est donné en annexe 2.

11) Donner la nature de la (des) phase(s) présente(s) dans les domaines A, B et C.

12) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique,  $\theta = f(t)$ , obtenue lorsqu'on refroidit uniformément au cours du temps  $t$ , sans changement de composition, un échantillon de teneur massique 3 % en carbone, de la température  $\theta = 1600^\circ\text{C}$  à  $\theta = 500^\circ\text{C}$ .

Le fer et le carbone forment d'autre part un composé défini appelé cémentite (à 6,67 % de C en masse) dont la structure est représentée à la figure 1. Les atomes représentés sont tous à l'intérieur de la maille et les angles entre les vecteurs définissant la maille sont de  $90^\circ$ .

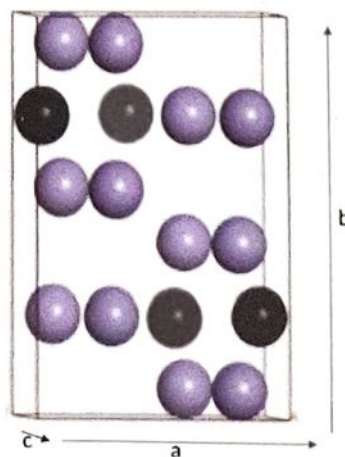


Figure 1 : Maille élémentaire de la cémentite ; boule noire : Carbone, boule bleue : Fer  
 $a = 508 \text{ pm}$ ,  $b = 673 \text{ pm}$  et  $c = 451 \text{ pm}$

- 13) Déterminer la formule chimique de la cémentite et calculer la valeur de sa masse volumique.

## B. Dosage d'une solution d'ions fer(II)

Le fer en contact avec une eau aérée est oxydé lentement et forme une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ . En présence d'ions sulfate, les ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  peuvent former un solide  $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , la valeur de  $x$  pouvant varier de 1 à 7 en fonction des conditions expérimentales lors de la précipitation. On souhaite déterminer la composition de la mélanterite qui est une des formes cristallines des sulfates de fer hydratés en dissolvant précisément 10,60 g de ce composé dans un litre de solution.

Pour déterminer la concentration en ions fer(II) de la solution, on effectue un dosage par des ions permanganate  $\text{MnO}_4^{-}(\text{aq})$ .

- 14) Écrire l'équation de la réaction de dosage et déterminer la valeur de la constante de cette réaction à 298 K.
- 15) La réaction doit être effectuée en milieu acide. Indiquer quel(s) acide(s) il est possible d'utiliser (une justification est demandée).

Le dosage effectué est un dosage à intensité imposée. Dans ce cas, on fait circuler une intensité très faible (de l'ordre du microampère) entre deux électrodes de platine et on mesure la différence de potentiel entre ces deux électrodes. La courbe de dosage obtenue pour un dosage de 20,0 mL de la solution contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  par une solution de permanganate de potassium acidifiée de concentration égale à  $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est représentée sur la figure 2.

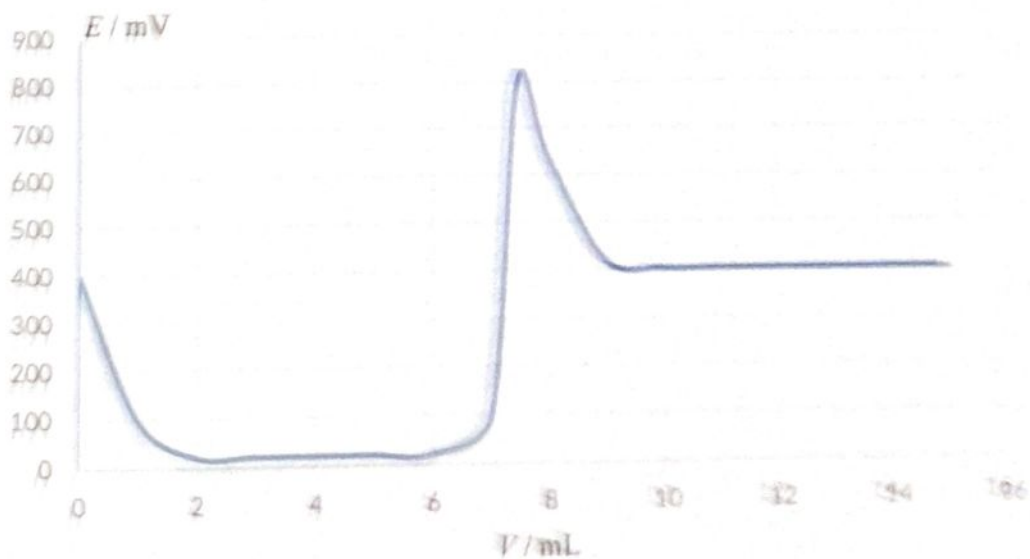


Figure 2 : dosage des ions fer(II) dans 20,0 mL de la solution de sulfate de fer.

Pour interpréter cette courbe, on trace les courbes courant-potentielle pour une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  et des ions  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ , chacun à une concentration voisine de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et d'une solution contenant des ions  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$  et des ions  $\text{MnO}_4^{-}(\text{aq})$ , chacun à une concentration voisine de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (Figure 3).

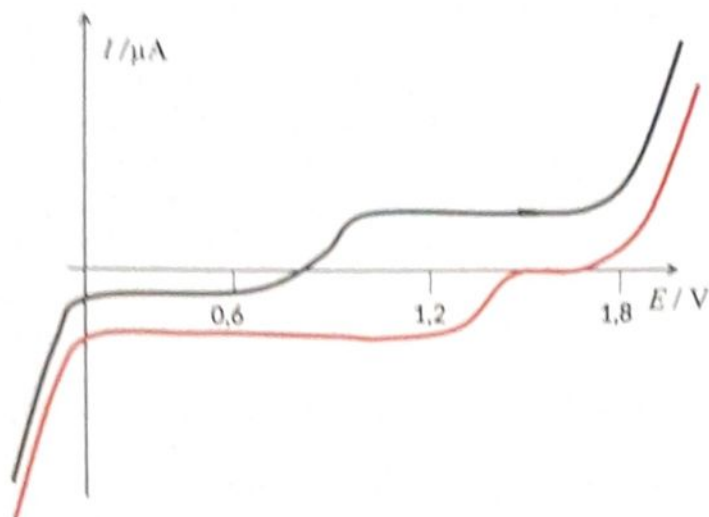


Figure 3 : courbe courant-potentiel d'une solution contenant  $Fe^{3+}(aq)$  et  $Fe^{2+}(aq)$  à  $pH = 0$  (courbe noire) et d'une solution contenant  $MnO_4^-(aq)$  et  $Mn^{2+}(aq)$  à  $pH = 0$  (courbe rouge).

- 16) En déduire l'allure de la courbe courant-potentiel pour la solution initiale d'ions  $Fe^{2+}(aq)$ . Indiquer sur un même graphe l'allure des courbes courant-potentiel pour un volume de solution de permanganate de potassium versé proche de la demi-équivalence, pour le volume à l'équivalence et pour un volume de 1,5 fois le volume à l'équivalence.
- 17) Préciser comment retrouver l'allure de la courbe de dosage à partir de ce réseau de courbes.
- 18) Déterminer la concentration de la solution en ions  $Fe^{2+}(aq)$ .
- 19) En déduire la formule chimique de la mélantérite.

### C. Synthèse d'une lactone

Durant les dernières années, un travail de recherche important a été effectué afin de remplacer les métaux nobles (à la fois chers et peu abondants) intervenant comme catalyseur par des métaux plus abondants. Dans ce cadre, le fer non toxique est un candidat de choix. À titre d'exemple, on peut citer les travaux de M. Beller (ChemCatChem 2015, 865) sur la cyclisation des diols pour obtenir la lactone correspondante. En présence d'un catalyseur Fe-MACHO-BH, il est possible de réaliser la transformation décrite en figure 4 ci-dessous.

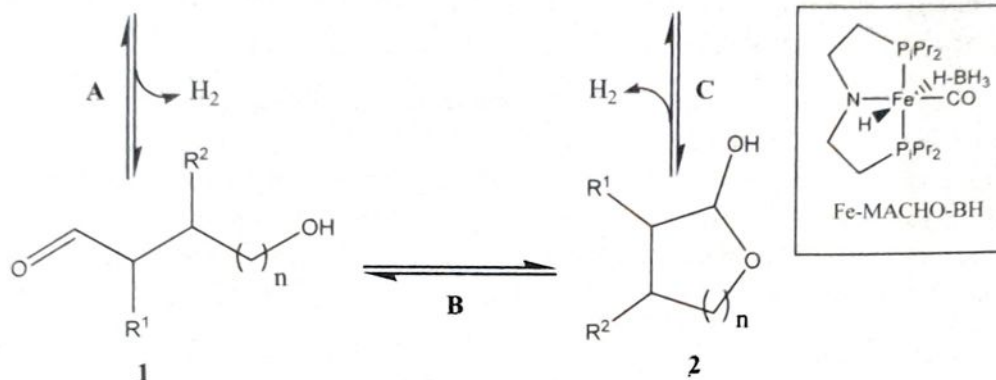
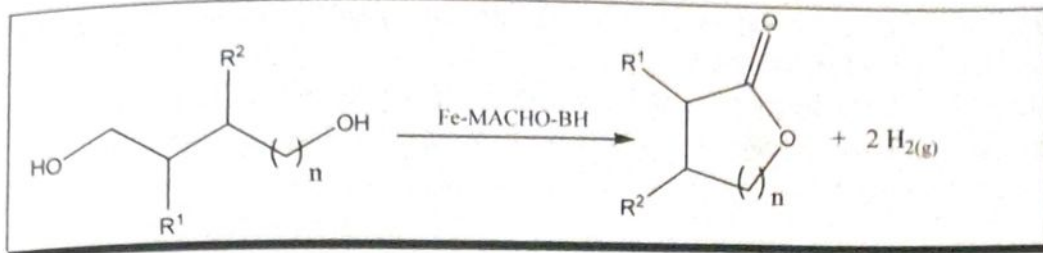


Figure 4 : lactonisation de diols par déshydrogénation en présence d'un catalyseur à base de fer.

Cette transformation est effectuée dans un réacteur en maintenant un flux de diazote en permanence au-dessus de la solution et sous agitation.

20) Justifier ce mode opératoire.

Lors de la transformation précédente, en partant du 1,5-pentandiol, la  $\delta$ -valérolactone est obtenue avec un rendement de 55 %. Son spectre RMN  $^1\text{H}$  enregistré à 90 MHz fait apparaître un triplet à 4,4 ppm (intégrant pour 2 protons), un triplet à 2,6 ppm (intégrant pour 2 protons) et un massif à 1,9 ppm (intégrant pour 4 protons)

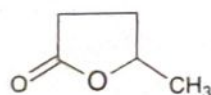
- 21) Donner une représentation topologique de la  $\delta$ -valérolactone et attribuer les signaux de son spectre RMN  $^1\text{H}$ .
- 22) La synthèse de la  $\delta$ -valérolactone passe par deux espèces chimiques intermédiaires **1** et **2** représentées en figure 4. Proposer un mécanisme d'obtention de **2** à partir de **1** en présence d'un catalyseur acide, l'APTS. Nommer la fonction formée au cours de l'étape **B**.



APTS : acide paratoluènesulfonique

23) Préciser l'intérêt d'utiliser l'APTS comme catalyseur à la place de l'acide sulfurique.

Un isomère de la  $\delta$ -valérolactone est la  $\gamma$ -valérolactone :





- 24) Identifier le(s) centre(s) stéréogène(s) de la  $\gamma$ -valérolactone. Représenter un des stéréoisomères et le nommer.
- 25) Nommer en nomenclature systématique le diol utilisé pour obtenir la  $\gamma$ -valérolactone.
- 26) Expliquer comment rendre la synthèse de la  $\gamma$ -valérolactone stéréosélective en partant d'un mélange racémique du diol précédent.

Le mécanisme de la réaction catalytique n'est pas encore complètement élucidé mais il est probable qu'il soit semblable à celui proposé par Zhang et al. (ChemSusChem, 2016,1413) pour un complexe à base de ruthénium Ru (Figure 5).

- 27) Comparer le nombre d'oxydation du ruthénium dans les complexes **5b** et **9**.
- 28) Décrire le passage de **5d** à **5e**.
- 29) Indiquer quelles sont les étapes élémentaires permettant de passer de l'intermédiaire **11** aux produits (ester et dihydrogène).
- 30) Préciser le nom de la transformation effectuée dans l'encadré, figure 5. Proposer un schéma mécanistique pour cette transformation.

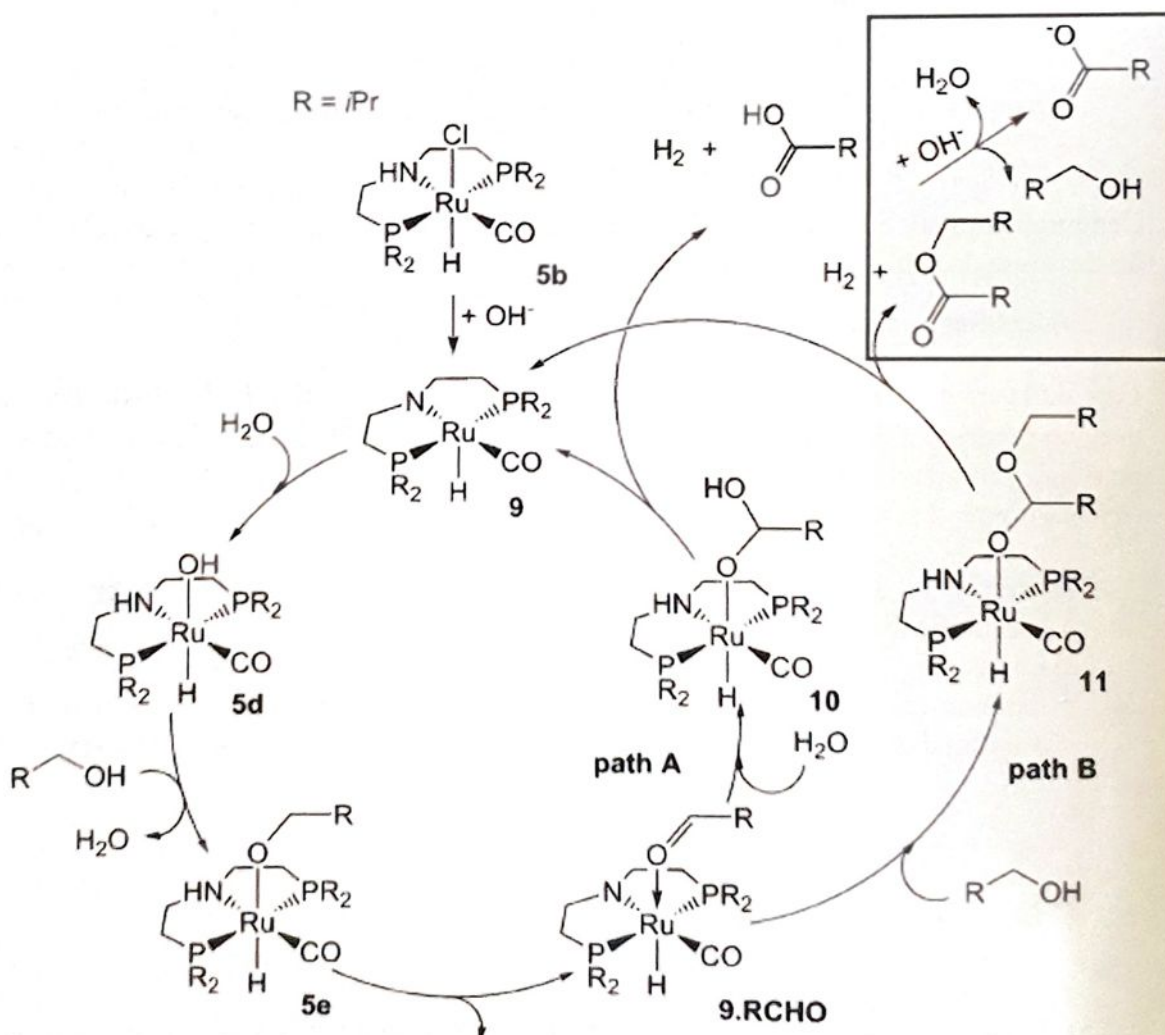
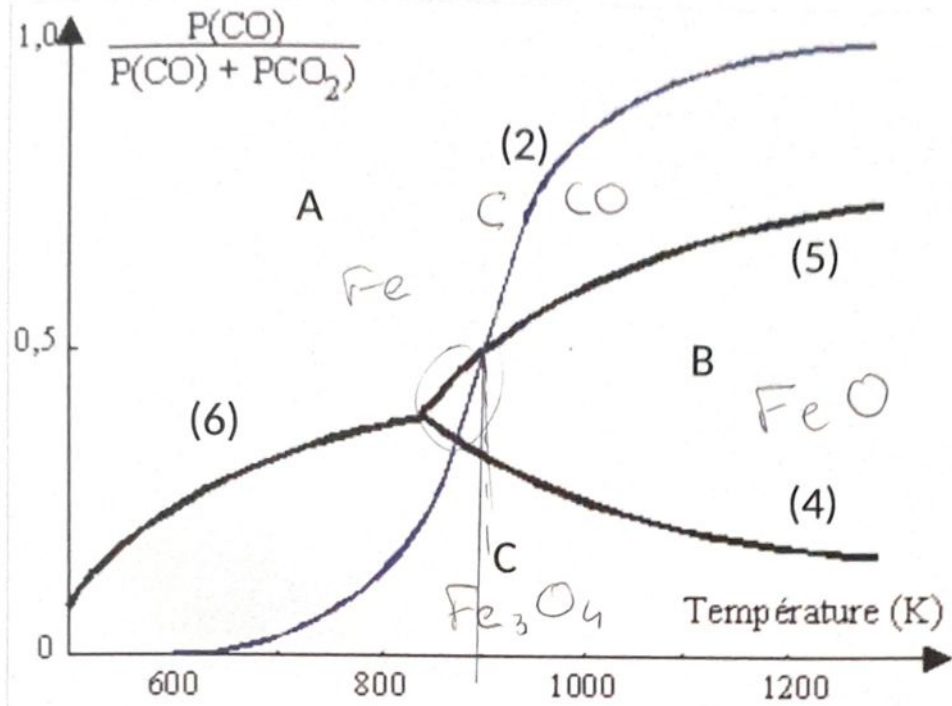
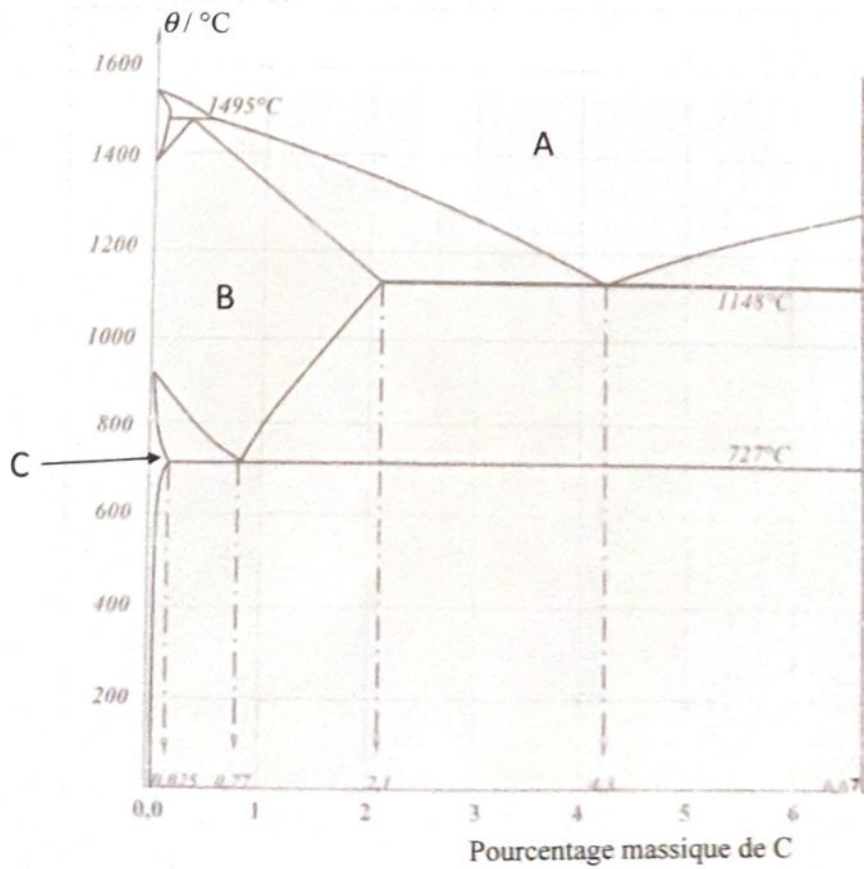


Figure 5 : mécanisme proposé pour la déshydrogénation des alcools avec un catalyseur à base de ruthénium.

ANNEXES



Annexe 1 : évolution du rapport  $P_{\text{CO}}/P_{\text{tot}}$  pour les équilibres (2) (4) (5) et (6)



Annexe 2 : Diagramme de phase Fe/C