

Microscopie

Introduction :

La microscopie désigne l'ensemble des techniques d'observation d'objets, ou de leurs détails, appartenant au domaine visible et dans le secteur optique.

Dans la partie 1 de la composition, le principe de la microscopie est étudié dans le cadre de l'optique géométrique. A la fin du XIX^e siècle, les travaux de Rayleigh et Abbe, repris en partie 2, permettent de donner une théorie quantitative de l'interaction physique des microscopes optiques, entraînant des progrès considérables.

La microscopie des préparations épidémiologiques de la tuberculose dans la première moitié du XX^e siècle, puis celle des cellules et des protéines dans les années 1950, sont des exemples historiques de particules comme les bactéries.

Ensuite, à la fin des années 1950, grâce à la mise au point de sondes locales capables d'explorer des séparations sur de très petites distances, la microscopie à effet Tunnel (STM) voit le jour. Ainsi naît la microscopie à effet Tunnel.

Néanmoins, ces nouvelles microscopies sont loin d'avoir rendu obsolète la microscopie optique. L'étude de la microscopie à fluorescence en partie 2 montre comment l'amélioration des instruments et des matériaux a permis d'assurer des préCISIONS très inférieures au niveau de micromètres.

Les cinq parties de la composition sont très largement indépendantes. Dans chaque partie, il sera demandé au candidat de répondre, autant que possible, dans l'ordre des questions. Il sera nécessaire de la clarté, de la précision et de la concision de la rédaction ainsi que du respect des chiffres significatifs dans les approximations numériques. Des documents annexes sont à rendre avec la copie.

Plan de la composition :

1. Étude géométrique du microscope optique
 - 1.1. Géométrique et puissance d'un microscope
 - 1.2. Application de l'optique d'onde à l'interférence et à la diffraction
 - 1.3. Étude d'un microscope au-delà de l'approximation parallèle
2. Pouvoir séparateur du microscope optique
 - 2.1. Diffraction, formation des images et pouvoir séparateur en éclatage incident
 - 2.2. Diffraction, formation des images et pouvoir séparateur en éclatage cohérent
3. Microscopie optique de fluorescence
 - 3.1. Application et principe de la microscopie d'effet luminescent
 - 3.2. Application et principe de la microscopie à effet Tunnel
 - 3.3. Applications et limites de la microscopie de fluorescence
4. Microscopie électronique
 - 4.1. Pouvoir de résolution d'un microscope électronique
 - 4.2. Pouvoir de résolution d'un microscope électronique
 - 4.3. Applications de la microscopie à effet Tunnel
5. Microscopie à effet Tunnel
 - 5.1. Pouvoir de résolution d'un microscope à effet Tunnel
 - 5.2. Application aux électrons libres d'un matériau à 0 K
 - 5.3. Résolutions du microscope à effet Tunnel

Tournez la page 3.VP.

Notations et conventions

- Tous les rapports introduits dans l'énoncé sont effectués directement.
- La norme vectorielle de module 1 d'un vecteur \vec{v} est noté $\|\vec{v}\|$.
- La valeur conjuguée d'un nombre complexe X est noté \bar{X}^* .
- La dioptrie (de symbole D) est l'unité de vergence ($1 \text{ d} = 1 \text{ m}^{-1}$).
- Convention de conjugaison algébrique des longueurs et des angles

Transformation de Fourier spatiale

- La transformée de Fourier F de la fonction f de \mathbb{R}^n dans \mathbb{C} , avec n un entier correspondant à la dimension de l'espace, est définie par

$$F(\vec{k}, \vec{x}) = \int_{\mathbb{R}^n} f(\vec{x}, \vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}, \text{ où } \vec{k} \in \mathbb{R}^n$$

- On note que la transformée de Fourier inverse de la fonction F est la fonction f définie par

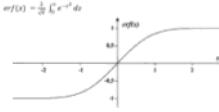
$$f(\vec{x}, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int_{\mathbb{R}^n} F(\vec{k}, \vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{k}.$$

- En particulier, avec n une constante réelle positive et $n = 1$, la transformée de Fourier inverse d'une fonction gaussienne est

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2} e^{i2\pi kx} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-k^2/2}$$

Fonction erreur erf

- $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$



- $\lim_{x \rightarrow \infty} \text{erf}(x) = 1$

Intégrale de Gauss

- $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2} dx = \sqrt{\pi}$

2

Données standard

Nombre d'Avogadro :	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Planck :	$\hbar = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Constante de Planck réduite :	$\hbar = h/2\pi = 1,05 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Constante de Boltzmann :	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Charge élémentaire :	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Vitesse de la lumière :	$c = 299 792 458 \text{ m s}^{-1}$
Temps de réaction de l'eau à 20 °C :	$\tau = 1,99 \times 10^{-9} \text{ s}$
Massé volumique du cuivre :	$\rho = 8,96 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$
Massé moléculaire du cuivre :	$M = 63,5 \text{ g mol}^{-1}$

3

Tournez la page 5.VP.

1. Étude du microscope optique dans le cadre de l'optique géométrique

Un microscope optique élémentaire à champ large (figure 1) se compose essentiellement de quatre parties :

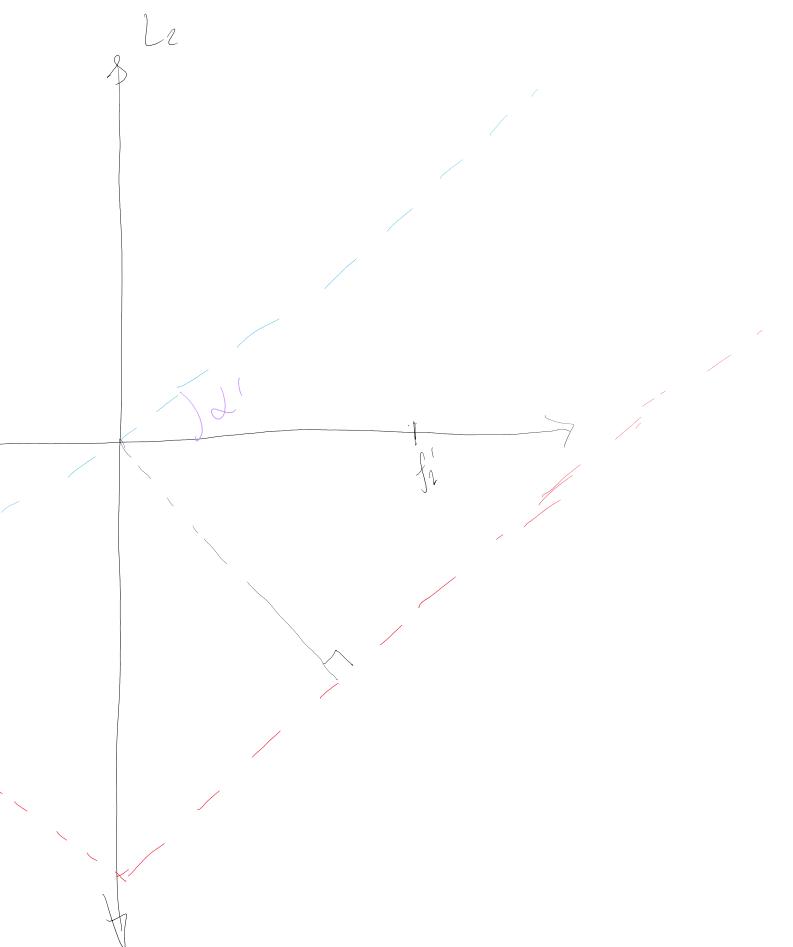
- le tube optique, aux extrémités desquels se trouvent deux systèmes optiques contrôlant le faisceau de rayons qui l'abordent du côté de l'objectif et l'écoulent du côté de l'œil;
- la plaque sur laquelle est placé l'objet (ou préparation) à observer;
- le système de collecte de l'illumination, qui fournit une lumière, par rapport à la plaque, de mouvement monocoloré et linéaire et monocoloré et rapide, si nécessaire à la mise au point;
- le système d'éclairage de l'objet constitué d'une source, d'un condenseur et d'un diaphragme.

Les liaisons entre ces éléments sont assurées par le statif qui permet de maintenir leur alignement.

Ondulations :

A done A ! Necessairement C

gass \rightarrow faire faire à l'avenir.

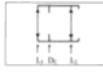


13) Montrer, éventuellement à l'aide d'une construction géométrique, que le diaphragme d'ouverture contrôle le flux d'énergie lumineuse entrant dans le microscope.

14) Le cercle scénique, de centre C, est l'image du diaphragme d'ouverture à travers l'objectif (il s'agit de la pupille de sortie du microscope). Déterminer la position du point C par rapport à f'_v , en fonction de f'_d et d . Donner la valeur numérique de f'_v/C . Justifier que l'observation oblique se place bien au niveau de ce cercle.

15) Montrer, éventuellement à l'aide d'une construction géométrique, que le diaphragme d'ouverture contrôle l'angle d'ouverture optique, α_0 . Donner la valeur numérique de ce dernier pour le microscope de la partie 1.).

16) Un oculaire posable, en plus de la lentille L_2 de diaphragme de champ D_2 , une seconde lentille L_3 . Par exemple, un oculaire de Huygen (figure 2) est constitué d'un ensemble de trois lentilles convergentes non alignées, respectivement placées vers de droite à gauche : la pupille de champ D_2 qui est l'air d'indice n_0 (l'objectif), l'air intermédiaire et l'œil qui forme l'image dans le plan de D_2 , plus final objectif L_3 . Montrer qu'il suffit d'aligner l'axe optique d'un oeil de champ L_3 à la lentille L_2 pour assurer l'alignement de l'ensemble du champ de vision.



1.3. Étude d'un objectif au-delà de l'approximation paraxiale

L'ouverture numérique des objectifs de microscope

L'objectif sur le plan malinche du microscope (figure 3). En plus de contribuer à son grossissement, l'objectif détermine le pouvoir de résolution de l'appareil, c'est-à-dire la capacité à imaginer distinctement deux objets proches. Ainsi, pour un microscope à deux objectifs, pour pouvoir distinguer deux points situés à l'angle de champ, il faut que l'angle sous lequel ces deux points soient vus par rapport à l'axe optique soit égal à l'angle d'ouverture numérique de l'objectif (figure 4).



Tournez la page 5.V.P.

On caractérise l'ouverture d'un objectif en donnant son ouverture numérique n_0 , définie par

$$n_0 = 5000,$$

avec n l'indice du milieu dans lequel plonge l'objectif du côté de l'objet et θ l'angle maximum entre l'axe optique, des rayons issus de l'objet qui traversent le diaphragme d'ouverture (figure 4).

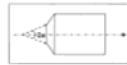


Figure 4 - Angle d'ouverture numérique de l'objectif

17) Évaluer numériquement, en degrés, l'angle à peine des objectifs sous l'objectif unique dans l'air d'indice négatif n_0 (égal à 1,00), d'ouvertures numériques respectives 0,22 (de grandissement 10) et 0,81 (de grandissement 100). Comparer ces valeurs à celles des angles sous l'objectif paraxiale et commentez.

18) Clôt et présentez successivement des alternations géométriques qu'il sera nécessaire de corriger au niveau de cet objectif.

Un exemple d'objectif corrigé des aberrations : l'objectif d'Amici-Lister

Le mathématicien anglais Joseph Listre connaît vers 1810 des objectifs asténatiques (figure 5) utilisant deux doublestigmates des deux lentilles divergentes pour corriger les aberrations d'astigmatisme et d'irrégularité. Il propose de poser deux points A_1 et A_{12} . Les aberrations géométriques limitent l'ouverture numérique de ce type d'objectif à environ 0,25.

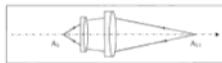


Figure 5 - Objectif de Listre

19) Décrire brièvement le phénomène d'aberration chromatique sur l'exemple d'une lentille. Chaque doublet de l'objectif de Listre est constitué de deux lentilles accolées. Indiquer les propriétés optiques distinctes que ces lentilles en verre doivent posséder pour rendre l'objectif chromatique.

20) Rappeler, sur l'exemple de cet objectif, la définition de stigmatisme rigoureux de cet instrument d'optique pour le couple de points A_1 et A_{12} .

8

Une solution pour dépasser cette ouverture numérique de 0,25 fut proposée par le physicien italien Giuseppe Amici vers 1840. Il propose de placer devant les doubles de Listre des miroirs éloignés de deux diaphragmes sphériques (figure 6).

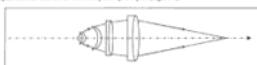


Figure 6 - Objectif achématisque de Listre-Amici

Un diaphragme sphérique (figure 7) est formé d'un ensemble de deux lentilles et n'est pas parfaitement convergent pour les rayons venant de l'air d'indice négatif n_0 (l'objectif) mais toutefois convergent pour les rayons venant de l'air d'indice positif n' (l'œil). La distance focale f' de ce diaphragme sphérique est donnée par $f' = -\frac{n}{n-n_0}$ où n est l'indice de l'air d'indice négatif n_0 et n' l'indice de l'œil. Les positions relatives des trois points W , W' et C dépendent dans le rapport indiqué à n .



Figure 7 - Points de Weitzenböck d'un diaphragme sphérique (schéma effectué pour $n' < n$)

Les miroirs d'Amici (figure 8) sont formés par deux diaphragmes sphériques de centres C_1 et C_2 et de semi-axes S_1 et S_2 , tels que C_1 coincide avec le point de Weitzenböck W_1 du second diaphragme. Le miroir d'indice optique $n_m = 1,50$ est placé dans l'air d'indice n_0 .



Figure 8 - Miroir d'Amici

21) Puisque, en justifiant la réponse, le position de l'objectif paraxial de l'œil optique pour le miroir est toujours parfaitement convergent. On donnera également la position de son image conjugée (on pourra faire un schéma illustratif).

22) Le rapport de transformation de convergence est le rapport $|n_0/n_m|$ entre les sinus des angles d'un rayon émergent et de son rayon incident par rapport à l'axe optique d'un système optique donné. Dans le cas d'un miroir d'Amici, ce rapport est n_0/n_m . Justifier que deux conditions suffisent pour pouvoir utiliser correctement

9

Tournez la page 5.V.P.

L'objectif schématique de Lénar dont l'ouverture numérique varie de 0,25 et obtient un objectif de 10x l'ouverture numérique supérieure à 0,5.

23) On partira de la position de l'objectif déterminée à la question 21, indiquer précisément comment les deux microscopes A et A' et les diabolos de Lénar doivent être respectivement placés les uns par rapport aux autres afin que soit obtenue une image finale réelle étagée de l'objectif d'Amici-Loeser.

La condition d'optimisation des objectifs : relation d'Abe

Afin de réaliser un bon objectif, il est nécessaire d'obtenir le séparateur au voisinage de l'axe optique d'une optique A et A'. On suppose qu'il est possible d'obtenir le séparateur d'une optique A et A'. On suppose qu'il est possible d'obtenir le séparateur d'un couple de prisme B et B₁, placé respectivement au voisinage de A et A', dans des plans perpendiculaires à l'axe optique, de manière à respecter la condition restrictive suivante, démontrée par le physicien allemand Ernst Abbe :

$$\text{abbe} = n_s \lambda / \delta_{\text{min}}$$

Dans cette relation, B désigne l'angle entre l'axe optique et un rayon incident quelconque issu de A, dévié par l'optique A. Les angles α_1 et α_2 sont les angles entre les rayons provenant de A₁ et A₂ et l'axe des rayons incident et émergent (figure 9). Les instruments optiques qui satisfont à la condition précédente des sinus d'Abbe sont qualifiés d'optimisés. On montre que les instruments d'optique utilisés dans l'approximation de Gauss vérifient automatiquement la relation d'Abbe.

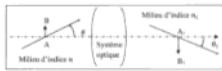


Figure 9 - Condition d'optimisation d'Abbe d'un système optique

24) On note θ_0 le rayon de l'angle θ_0 des rayons sortant de l'objectif (le rayon dans l'oeil) et n_0 l'ouverture numérique de l'objectif. On suppose que la relation d'Abbe est vérifiée pour l'objectif. On note n_s l'ouverture numérique de l'objectif A. L'ouverture d'objectif A est égale à n_s . Évaluer numériquement l'angle α_1 pour l'objectif de la figure 3. L'écriture devrait, comme l'objectif, être en angle des aberrations, et non des déviations.

Pour faire ces calculs numériques, on admet que les définitions relatives trouvées dans les parties 1.1 et 1.2 restent valables. En effet, du point de vue des lentilles, le rayon est de l'air d'indice $n_0 = 1,00$.

18

25) Donner la relation entre l'angle α_1 et le rayon R_{00} du diaphragme d'ouverture (on suppose que le diaphragme d'ouverture est toujours situé à une distance d du foyer principal de l'objectif). On admet que la seule limite concernant du diamètre focal f' de l'objectif est que ce rayon R_{00} est proportionnel au f' et proportionnel à l'ouverture numérique suivant la relation $R_{00} = f'_0 n_0$.

26) Exprimer le rayon R_{00} du cercle ouvalé, défini en question 14, en fonction de l'ouverture numérique n_0 et de la puissance f_0 du microscope.

27) En déduire que le microscope constitué de l'objectif de la figure 3 et d'un oculaire n'offre pas d'avantage par rapport au microscope de l'observateur qui fonctionne avec une pupille d'ouverture d'un rayon de l'ordre de 1 mm.

Les microscopes d'Amici sont justement optiques au voisinage des positions définies aux questions 21 et 23 ; on obtient alors l'objectif de la figure 6 (optique, optostatique et de grande ouverture numérique) d'usage courant absolument mais dont le schéma directeur de conception reste toujours d'actualité pour la réalisation des objectifs de recherche.

11

Tournez la page 5 V.P.

2. Pouvoir séparateur du microscope optique

Dans toute cette partie, on suppose que les lentilles parfaitement sphériques pour l'ensemble de l'espace objet et corrigées de toutes les aberrations. La lentille est microscopique de longueur d'onde λ dans le vide. En dehors des lentilles, le milieu de propagation des ondes lumineuses est de longueur d'onde λ et de réfraction n .

2.1. Diffraction à l'entrée d'une onde plane hémisphérique

Une onde plane incidente monochromatique, de longueur d'onde λ dans le vide, arrive sur un diaphragme semi-circulaire de rayon r_0 et d'ouverture n_0 (figure 10). On suppose que $r > r_0$ (c'est à dire que $\alpha > \theta_0$) selon la définition du vecteur unitaire incident $\vec{k}_0 = \vec{n}_0 / n_0 = \vec{f}_0 / f_0 + \vec{r}_0 / r_0$ (figure 10). On rappelle que l'amplitude vectorielle de l'onde diffusée à l'entrée dans la direction du vecteur unitaire $\vec{u} = \vec{a}_x + \vec{p}_x \vec{f}_0 + \vec{r}_x \vec{r}_0$ s'exprime en notation complexe :

$$g(\vec{k}, \vec{r}_0) = \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \exp(i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{k} \cdot \vec{r}_0)) d\vec{k} d\vec{k}'$$

\vec{k} est une constante et $d\vec{k}$ est l'amplitude de l'onde incidente en O. Dans les hypothèses de G. Huygen, le vecteur \vec{k} est égal à $k_0 \vec{r}_0$ où $k_0 = 2\pi/\lambda$. L'onde diffusée à l'entrée dans la direction \vec{u} est donc $I(\vec{u}, \vec{r}_0) = K S_0 \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \exp(i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{k} \cdot \vec{r}_0)) d\vec{k} d\vec{k}'$

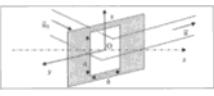


Figure 10 - Diffraction à l'entrée par une couverte rectangulaire

28) Calculer l'intensité lumineuse $I(\vec{u}, \vec{r}_0)$ diffusée par l'ouverture rectangulaire dans la direction \vec{u} (on note I_0 la valeur maximale de l'intensité) en fonction de $\vec{a}_x, \vec{a}_y, \vec{a}_z, \vec{p}_x, \vec{p}_y, \vec{p}_z, \vec{r}_x, \vec{r}_y, \vec{r}_z$.

On place une onde plane de longueur d'onde λ et de distance focale unique f en avant de deux lentilles semi-circulaires (figure 11). On suppose que cette lentille travaille dans les conditions de Gauss. Les calculs peuvent être faits à l'aide d'un certain nombre de méthodes. On observe que l'ouverture d'entrée d'un plan peut être remplacée par une image réelle de cette lentille. Une telle image peut être obtenue en plaçant l'objectif X et l'œil Y dans le rapport de distances f' et f'' et f''/f' parallèles respectivement à (OC) et (OY).

29) Déterminer l'éclairement lumineux $J(X, T)$ un point M de l'œil de coordinates X et T en fonction de $\vec{a}_x, \vec{a}_y, \vec{a}_z, \vec{p}_x, \vec{p}_y, \vec{p}_z, \vec{r}_x, \vec{r}_y, \vec{r}_z$ et b (on note J_0 l'éclairement maximal sur l'œil). Donner l'effet de l'écriture de la figure de diffraction observée à l'œil et donner la position et les dimensions de la niche principale de diffraction.

12



Figure 11 - Observation dans le plan focal d'une lentille (schéma en coupe dans le plan x-z)

On remplace l'ouverture rectangulaire par une ouverture circulaire de rayon R (figure 12). On s'intéresse à l'intensité diffusée dans une direction inclinée d'un angle φ par rapport à l'axe optique lorsque l'ouverture est éclairée par une onde plane incidente parallèle à l'axe (Oz).

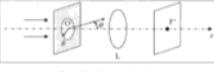


Figure 12 - Ouverture circulaire

30) Décrire et nommer la figure de diffraction observée à l'œil.

31) Le calcul de l'intensité diffusée conduit à l'expression :

$$ID = \frac{\sin(\frac{\pi R^2}{\lambda})^2}{\frac{\pi R^2}{\lambda}}$$

où f_0 est la fonction de Beaurépaire optique et $\ell = 2\pi \sin(\varphi)/\lambda$. La fonction

$$\begin{aligned} e^{i\ell} &= e^{i\frac{2\pi}{\lambda}(d-d_0)\sin\varphi} \\ e^{i\ell} - 1 &\sim i\ell \sin\varphi = i\frac{2\pi}{\lambda}(d-d_0)\sin\varphi \\ A &= \frac{\pi(d-d_0)}{\lambda} \sin\varphi \\ \vec{k}_0 &= k_0 \vec{e}_z + p_x \vec{e}_y + r_x \vec{e}_z \\ S(\vec{k}_0, \vec{r}_0) &= S_0 \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda}(\vec{k} \cdot \vec{r}_0)\right) d\vec{k} d\vec{k}' \\ &= S_0 \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda}((d-d_0)\vec{e}_z + (p_x-p_0)\vec{e}_y + (r_x-r_0)\vec{e}_z) \cdot \vec{r}_0\right) d\vec{k} d\vec{k}' \\ &= S_0 \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda}(d-d_0)x\right) dx \times \int_{\Omega'} dy \exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda}(p_x-p_0)y\right) \times 1 \\ &= S_0 \left[\frac{\exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda}(d-d_0)x\right)}{i\frac{2\pi}{\lambda}(d-d_0)} \right]_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \times \text{idea } y. \\ &= S_0 \left(\frac{\exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda}(d-d_0)\frac{a}{2}\right) - \exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda}(d-d_0)\left(-\frac{a}{2}\right)\right)}{i\frac{2\pi}{\lambda}(d-d_0)} \right) \\ &= S_0 \frac{\sin\left(\frac{\pi(d-d_0)a}{\lambda}\right)}{\frac{\pi(d-d_0)}{\lambda}} \times \frac{a}{2} \times \text{idea } b. \end{aligned}$$



Figure 12 - Interférences circulaires

30) Décrire et nommer la figure de diffraction observée à l'œil.

31) Le calcul de l'intensité diffusée conduit à :

$$I(D) = I_0 \frac{\sin^2(\pi D/\lambda)}{\pi D/\lambda}$$

où I_0 est la fonction de Bessel de première espèce et $D = 2\pi R \sin(\theta)/\lambda$. La fonction $\sin^2(x)$ atteint un maximum de 1 en $x = 0$ et un minimum de 0 pour $x = \pi/2$. En déduire la densité angulaire maximale de la source centrale dans cette figure de diffraction en fonction de R , λ et θ et d'un facteur numérique que l'on déterminera.

2.2. Diffraction, formation des images et pouvoir séparateur en éclairage incohérent

Lentille et diffraction à l'œil

On étudie un système constitué de deux lentilles convergantes L_1 et L_2 , de distance focale $f_1 = 2R$ et $f_2 = R$ et de numéraux ν_1 et ν_2 . On observe une image de l'œil dans un plan de diffraction circulaire de rayon R (figure 13). L'ensemble est centré sur l'axe Ox . L'œil d'émissaire est placé dans le plan focal longitudinal de L_2 , de distance f_2 au plan de l'œil.

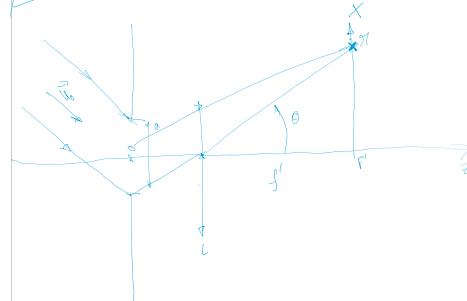
On place une seconde source lumineuse S à distance d de L_1 et de longueur d'onde λ .

13

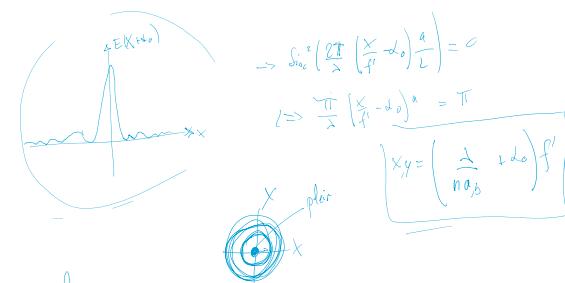
Tournez la page 5 V.P.

$$\begin{aligned} &= K S_0 \frac{\sin\left(\frac{\pi}{\lambda}(d-d_0)\frac{\alpha}{2}\right)}{2 \frac{\pi}{\lambda}(d-d_0)\frac{\alpha}{2}} \times \frac{\alpha}{2} \quad \text{idem b.} \\ &= K S_0 \alpha \sin\left(\frac{\pi}{\lambda}(d-d_0)\frac{\alpha}{2}\right) \\ |I| = |S|^2 &= K^2 S_0^2 \alpha^2 b^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}(d-d_0)\frac{\alpha}{2}\right) \sin^2\left(\frac{2\pi}{\lambda}(\beta-\beta_0)\frac{b}{2}\right) \end{aligned}$$

Test



$$E(X,Y) = E_0 \sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\left(\frac{X-d_0}{f'}\right)\frac{\alpha}{2}\right) \sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\left(\frac{Y-f}{f'}\right)\frac{\alpha}{2}\right)$$



$$3D) I(\xi) = I_0 \left| \frac{2J_0(\xi)}{\xi} \right|^2 \quad \xi = \frac{2\pi r}{\lambda} R \sin(\psi)$$

$$\xi \approx 3.83 = \frac{2\pi r R \sin \psi}{\lambda} \quad \psi = \arcsin\left(\frac{3.83 \perp}{2\pi r R}\right) \approx 0.61 \frac{\lambda}{r R}$$

Les deux sources ponctuelles A et B produisent des ondes interférentielles entre elles. On suppose par ailleurs que la diffraction n'est pas qu'en diffraction circulaire et que les lentilles travaillent dans leurs conditions de Gauss.

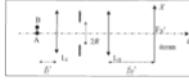


Figure 14 - Montage à deux lentilles

32) Donner la position des images géométriques A' et B' des objets ponctuels A et B à travers les deux lentilles et exprimer la distance $X'Y'$ séparant ces images en fonction de la distance XY et des distances focales images f'_1 et f'_2 .

33) Rappeler la signification et l'origine de l'incohérence des ondes. Dessiner l'allure de l'éclaircissement observé dans le plan de l'œil, puis tracer son profil selon l'axe $Y'Z'$. Supposer les ondes A' et B' suffisamment divergentes, ce qui sera précisé quantitativement plus tard.

On considère désormais un montage (figure 14) comportant une unique lentille L de distance focale image f' , de monture circulaire de rayon R , conjuguant les points A et A'. On note les distances $AA' = d$ et $OA' = d'$.

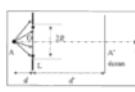


Figure 14 - Montage à une lentille

34) Expliquer en quoi ce montage est équivalent à celui de la figure 13 et préciser la correspondance des longueurs entre les deux montages. Conclusion.

Pouvoir séparateur du microscope en éclairage incohérent : critère de Rayleigh

35) Afin de déterminer la limite de résolution de ce montage, on utilise le critère de Rayleigh. Calculer la distance minimale r_{min} entre deux points distincts A et B pour qu'ils soient résolus, en fonction de d , de l'angle α_0 défini par la rosace de l'angle sous lequel on voit le diffrogramme depuis A'.

14

36) Dans un microscope, le diffrogramme responsable de la diffraction sur le diaphragme d'entrée ou diaphragme d'objectif R_{obj} , qui l'illuminera dans les conditions 3d, 3f, 3H au niveau de la lentille de l'objectif. Montrer à l'aide de la relation d'Abbe (définie en partie 1.3) que la dimension minimale (ou limite) de résolution r_{min} entre deux points A et B de l'objectif soit, en fonction notamment de l'ouverture numérique n_a , définie par la rosace de l'angle sous lequel on voit le diffrogramme depuis A'.

$$n_a = 0.61 \frac{\lambda}{d}$$

37) Indiquer alors comment pour améliorer la puissance de résolution d'un microscope, il faut éclaircir à objectif sous foocentral avec une lentille visible, donner l'ordre de grandeur de sa révolution minimale.

38) On considère un microscope d'ouverture numérique $n_a = 0.61$, de puissance $f_0 = 100$ f déclaré par la fabrique monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 550$ nm. L'œil de l'observateur est placé à distance $f = 250$ mm de l'œil de l'œil d'émissaire. L'œil possède une limite de résolution angulaire de 1 minute d'angle soit $1/60$ de degré. Calculer la limite de résolution angulaire imposée par l'œil. Comparer ces deux limites et déterminer la limite de résolution du microscope (c'est-à-dire la résolution maximale visible qu'il peut donner le microscope avec l'œil pour capturer final).

2.3. Diffraction, formation des images et pouvoir séparateur en éclairage cohérent

Si la section prédictrice de séparation de deux points sources incohérents s'applique bien, par exemple, à l'observation de deux astres voisins par un télescope, elle ne s'applique pas de manière générale au microscope car l'objectif d'un microscope est un système optique qui délivre une source lumineuse très étroite, qui présente toujours un état de cohérence dans le temps et dans l'espace. Cela pose un problème supplémentaire pour la séparation de deux sources cohérentes entre elles.

A partir de partie 1.3, l'objectif d'Abbe réalise une sorte d'expérimentation dans le but d'étudier la puissance de résolution des microscopes. Une de ces expérimentations consiste à placer deux sources d'objectif du microscope en l'obtenant à l'aide d'un filtre parallèle à l'axe optique et quasi-monochromatique de longueur d'onde à deux mètres (figure 15). L'objectif d'Abbe est alors placé devant ce filtre et l'œil de l'observateur est placé à l'autre extrémité du système. L'œil passe alors par un système optique qui délivre une source lumineuse très étroite, qui présente toujours un état de cohérence spatial : deux points de l'objectif séparés sont alors accessibles à deux sources cohérentes entre elles.

Le résultat est un des objets présentant la périodicité la plus complète de sources (accordéon) où l'espacement entre deux crêtes est égal à l'espacement nécessaire à évaluer la capacité du microscope d'observer cette périodicité de l'objet réel.

Dans la suite de cette partie 2.3, on modélise le microscope avec deux lentilles minces pour l'éclairage et l'acquisition comme dans les parties 1.1 et 1.2.

15

Tournez la page 5 V.P.

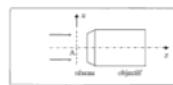


Figure 15 - Expérience d'Abbe (1871)

39) Décrire ce que l'on observe sur un écran placé dans le plan de diffraction de l'œil du microscope.

Les reliefs à transmission

40) La source est déviée sous incidence normale par un faisceau parallèle monochromatique de longueur d'onde λ dans le vide. Établir la formule des reliefs donnant, en fonction de λ , θ et α , les directions angulaires des ordres principaux de diffraction à l'œil de l'observateur.

41) Montrer que l'observation du relief entre permet de déterminer le pas du réseau. Soit R la distance entre l'œil d'observation et l'angle maximum α des rayons sortant dans l'œil d'observation d'observateur ordinaire à travers le microscope.

42) Pouvoir de résolution en éclairage cohérent et filtrage spatial du microscope optique

43) Déterminer le pas minimal obtenu par le microscope en fonction de son coussinet monochromatique et de la longueur d'onde λ . Comparer à la limite de résolution obtenue en lumière monochromatique.

44) Démontrer, en utilisant l'expression de la partie 2.1., que l'amplitude diffusée à l'œil dans la direction de $\theta = \alpha_0 + \beta_0 + \gamma_0$, pour un objet de phase de factor de transmission $J_0(\theta, \phi)$ dont angle normal est ϕ_0 , peut se mettre sous la forme

$$g(\theta) = G S_0 \iint_{D_0} g(x,y) e^{i2\pi(\theta_x x + \theta_y y)} dx dy$$

44) Cette amplitude diffusée est proportionnelle à la transformée de Fourier spatiale de l'espionnage $g(x,y)$ de l'objectif. Par analogie avec l'analyse de Fourier des signaux temporels, décrire les fréquences spatiales ξ_x et ξ_y en fonction de θ_x , θ_y et λ .

45) On détermine les principales fréquences spatiales présentes dans le spectre de l'objectif de phase qu'il est le réseau de pas a .

46) Compléter le document réponse n°2 en prolongeant les trois séries de rapports correspondant aux ordres 0, -1 et +2 à travers l'objectif et l'œil.

16

47) Indiquer et que l'on observerait si l'on mettait un écran dans le plan final image de l'objectif. Expliquer l'appellation de plan de l'objectif donnée à ce plan.

48) Justifier que l'objectif ainsi que la diaphragme d'extraction (D_s et D_h) réalisent un filtre passe-haut du signal diffusé.

49) On remplace le réseau par une grille plane au milieu avant du objectif formée par des fils horizontaux et verticaux. Décrire ce que l'on observerait sur un écran placé dans le plan final image de l'objectif. Expliquer pourquoi l'écran final est alors une grille plane en Fourier : une forme fine horizontale centrée sur F' , de largeur inférieure à λ^2/f mm, et une forme fine verticale centrée sur T' , de largeur inférieure à λ^2/f mm, on voit circulaire centrée sur F' , de rayon inférieur à λ^2/f mm.

50) Proposer un montage utilisant un filtre passe-haut du signal diffusé par la grille et déplacer l'écran de l'image observée. Citer une technique optique utilisée en filtrage pour faire des signaux cyprès diffusés par un objet.



sujet3

TD d'Optique 4

Polarisation – Milieux anisotropes – Biréfringence

09/02/2020

333

EXERCICE I – POLARISATION

- Rappeler ce qu'on appelle polarisation d'une onde lumineuse, et donner l'expression en notations complexes d'ondes polarisées rectilignement, circulairement et elliptiquement.
- Pourquoi la plupart des sources émettent-elles de la lumière « non polarisée » ?
- Citer plusieurs manières de polariser une onde lumineuse.
- Énoncer la loi de Malus.

EXERCICE II – MILIEUX ANISOTROPE

- Donner, dans un milieu anisotrope, la relation entre la polarisation \vec{P} et le champ électrique \vec{E} . Qu'appelle-t-on axes principaux du milieu ?
- Les directions du vecteur d'onde \vec{k} et du vecteur de Poynting \vec{H} sont-elles parallèles dans un tel milieu ?
- On appelle milieu uniaxe un milieu pour lequel la matrice des indices présente une symétrie de révolution, autour d'un axe appelé *axe optique*. On appelle (Oz) cet axe. Dans ce cas, on a $n_x = n_y = n_0$, appelé indice ordinaire, et $n_z = n \neq n_0$, appelé indice extraordinaire.

Donner des exemples de milieux uniaxes.

Dans tout ce qui suit, on ne considère que des milieux uniaxes.

- Que se passe-t-il pour une onde plane monochromatique en incidence normale sur la face d'entrée d'un milieu uniaxe, lorsque cette face est taillée

- perpendiculairement à l'axe optique (lames perpendiculaires),
- parallèlement à l'axe optique (lames parallèles ou lames à retard),
- de façon quelconque par rapport à l'axe optique.

- Dans ce dernier cas, le rayon « extraordinaire » est-il plus ou moins incliné sur l'axe que le rayon « ordinaire » ?
- Un axe est dit *axe neutre* de la lame si une onde polarisée selon cet axe voit son état de polarisation inchangé par la lame. Quelle est la différence entre les axes principaux d'une lame et ses axes neutres ? Qu'appelle-t-on *axe lent* et *axe rapide* ?
- Sans chercher à la résoudre, donner l'équation constitutive qui permet de trouver la valeur de l'indice « n_z » par l'onde.
- Donner des exemples de biréfringence induite.

EXERCICE III – ACTION D'UNE LAME BIRÉFRINGENTE

On considère une lame d'épaisseur e , d'axe optique dans le plan de la lame. On note n_x et n_z les indices extraordinaires et ordinaires associés. On note $\Delta n = n_z - n_0$. On éclaire la lame avec un faisceau collimaté, polarisé, monochromatique de longueur d'onde λ dans le vide, en incidence normale sur la lame.

- Quelle modification de polarisation est induite par la lame ?
- Pour quelles épaisseurs $e' \neq e$ de lame obtiendrait-on le même effet ? Qu'appelle-t-on *ordre* d'une lame biréfringente ? Qu'est-ce qu'une lame mince ? Quel est l'avantage d'une lame d'*ordre zéro* ?
- Qu'est-ce qu'une lame demi-onde ? Une lame quart-d'onde ? À quoi servent-elles ?
- On considère deux polariseurs croisés. On les éclaire avec un faisceau collimaté issu d'une source de lumière naturelle (lampe Quartz-Iode, par exemple). On intercale entre les deux polariseurs une lame biréfringente quelconque.

Les axes neutres de la lame font un angle de 45° avec les directions des polariseurs. Décrire ce qui se passe dans le cas d'une lame mince, puis dans le cas d'une lame épaisse.



EXERCICE IV - POUVOIR ROTATOIRE

- Qu'appelle-t-on pouvoir rotatoire ? Donner quelques exemples de milieux optiquement actifs.
- Qu'est-ce que l'effet Faraday ?
- Un isolateur optique permet de laisser passer la lumière qui se propage dans un sens, tout en bloquant la lumière qui se propage en sens opposé. Expliquer comment on peut réaliser un isolateur en utilisant l'effet Faraday ? Est-ce que cela est possible avec un milieu optiquement actif ?
- On considère à nouveau le montage polariseur-analyseur croisés de l'exercice précédent, éclairé par de la lumière blanche collimatée. On intercale cette fois entre les deux polariseurs une substance présentant une activité optique. Qu'observe-t-on ?
- Citer quelques applications de pouvoir rotatoire et de l'effet Faraday.

EXERCICE V - MESURE DE DIFFÉRENCE D'INDEX : COMPENSATEUR DE BABINET

Un compensateur de Babinet¹ est un dispositif permettant de mesurer la birefringence d'un échantillon d'épaisseur connue, c'est-à-dire la différence d'indice entre les ligues neutres. Il est constitué d'un biprisme de lames birefringentes identiques, mais dont les axes lents sont perpendiculaires entre eux. Chaque prisme est d'angle au sommet θ petit, et de hauteur h . Le second prisme peut coulisser grâce à l'action d'une vis micrométrique graduée. On note Δ le déplacement relatif du second prisme par rapport au premier (voir Fig. 5.1). Quand $\Delta = 0$, les deux prismes sont centrés sur l'axe (Oz).

L'axe rapide de la première lame et l'axe lent de la seconde lame sont orientés selon (Ox). L'axe lent de la première lame et l'axe rapide de la seconde sont selon (Oy). On note n_1 et n_2 les indices rapide et lent, respectivement.

Ce compensateur est placé entre polariseur et analyseur croisés, dont les axes sont orientés à 45° des axes (Ox) et (Oy). L'ensemble est éclairé par une onde lumineuse plane monochromatique, de longueur d'onde λ_0 dans le vide, se propageant suivant l'axe (Oz). On prendra l'origine de cet axe à l'entrée du premier prisme.

- Comment s'assurer, expérimentalement, que les axes du Babinet sont bien orientés vis-à-vis du polariseur et de l'analyseur ?

1. Cf. TP Polarisation II, Basile d'Optique p.432 et Soutien

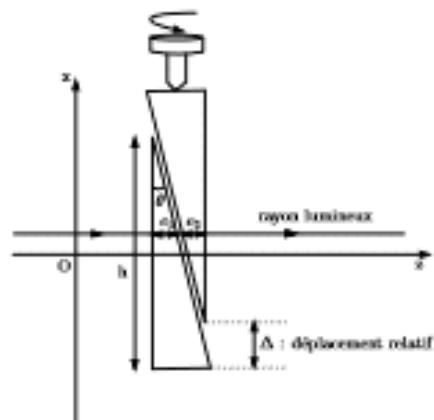


FIGURE 5.1 – Compensateur de Babinet.

- Calculer la différence de marche induite par le compensateur de Babinet entre les deux polarisations, pour un rayon écarté de x de l'axe optique.
- Pour quel interféromètre avait-on obtenu un résultat similaire ? Comment faut-il éclairer le compensateur et quel plan faut-il conjuguer avec l'écran d'observation pour observer des interférences ? Pourquoi a-t-on besoin de l'analyseur pour observer ces interférences ?
- Calculer l'éclairage sur un écran placé derrière l'ensemble du dispositif. Qu'observe-t-on en lumière monochromatique ? En lumière polychromatique ?
- Pour une lumière monochromatique, on note N le nombre de franges sombres qui défilent devant un point fixe de l'écran lorsque la vis micrométrique est déplacée d'une distance Δ_0 . Donner l'expression de N en fonction de λ_0 et des autres données du problème.

6. On introduit une lame cristalline, dont on veut mesurer la birefringence, entre le premier polariseur et le compensateur, de telle sorte que ses lignes neutres soient parallèles aux axes (Ox) et (Oy).
- 6.1 Pour-il éclairer en lumière blanche ou monochromatique? Comment procéder alors?
- 6.2 Quel est le facteur limitant la précision?
- 6.3 Peut-on déterminer par cette méthode l'axe lent et l'axe rapide de la lame?
- 6.4 Cette méthode est-elle adaptée aux lames minces ou aux lames épaisses?
7. Citer d'autres méthodes de mesure de birefringence.

Exercice VI - Expérience de Fresnel-Arago

Cf. Épreuve A de la session 2005.

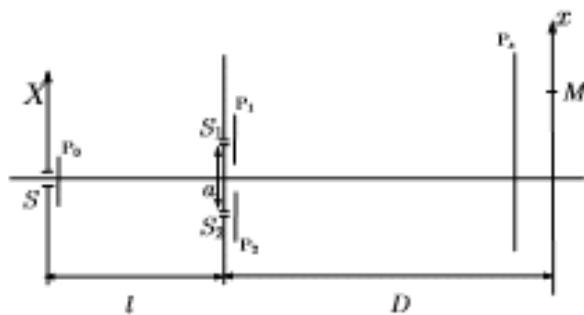


Figure 6.1 – Expérience de Fresnel-Arago.

On considère un dispositif à fentes d'Young, avec une fente source unique S éclairant deux fentes sources secondaires S_1 et S_2 . On néglige tout problème de cohérence

temporelle ou de cohérence spatiale. On rappelle alors, suivant les notations de la figure 6.1, que la vibration lumineuse en M est la somme de s_1 et s_2 respectivement issues des sources S_1 et S_2 , avec $s_1 = s_0 e^{i\phi}$ et $s_2 = s_0 e^{i\phi}$. La différence de phase vaut

$$\Delta\phi = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{2\pi ax}{A - D}.$$

On ajoute trois polariseurs P_0 , P_1 et P_2 . On tient compte désormais du caractère vectoriel du champ. Il convient donc de raisonner en terme de champ électrique. On note E_1^0 et E_2^0 l'amplitude des champs juste après les polariseurs P_1 et P_2 . On note E_0 l'amplitude du champ juste avant ces polariseurs. On peut éventuellement ajouter un polariseur P_0 juste avant l'écran d'observation. Pour le moment, ce dernier est absent.

- Exprimer, de manière générale, le champ électrique en M , en utilisant les résultats obtenus dans le cadre de l'approximation scalaire.
- En déduire l'intensité dans le plan d'observation.
- La fente source est une source non polarisée. On ajoute un polariseur P_0 juste avant l'écran d'observation. Observe-t-on des interférences dans les cas suivants (on repère la direction pointée par le polariseur par rapport à l'axe (OX))?

Cas n°	P_0	P_1	P_2	P_0
1	absent	0°	0°	absent
2	absent	0°	90°	absent
3	absent	0°	90°	45°
4	45°	0°	90°	±45°

Magnétisme

lundi 3 février 2025 15:54



Agreg_Milie
ux_mag_TD

Travaux dirigés
Milieux magnétiques

I Paramagnétisme et désaimantation adiabatique

Considérons un volume V contenant un grand nombre N d'atomes, plongé dans un champ magnétique $B = B_0 \hat{e}_z$ et en contact avec un thermostat de température T . Le moment magnétique des atomes ne peut prendre que deux valeurs possibles : $\mathcal{M}_{\pm} = \pm \mu_B \hat{e}_z$, et on note N_{\pm} le nombre moyen d'atomes ayant un moment \mathcal{M}_{\pm} .

- I.1 Quelle est l'énergie d'interaction des atomes avec le champ magnétique ?
- I.2 Déterminer N_{\pm} et N à l'équilibre thermique.
- I.3 Calculer l'aimantation moyenne $\langle M \rangle$.
- I.4 Tracer la fonction $\langle |M| \rangle(T)$, et interpréter les cas limites.
- I.5 Déterminer la susceptibilité de l'ensemble d'atomes pour $T = 20^{\circ}\text{C}$ et $B_0 < 1\text{ T}$ (loi de Curie).
- I.6 Déterminer la capacité thermique due aux interactions avec le champ magnétique. Commenter son évolution avec la température.
- I.7 Déterminer la fonction de partition Z du système, et en déduire son énergie libre F , la valeur moyenne de l'énergie $\langle E \rangle$.
- I.8 En déduire la valeur de l'entropie S . Montrer que c'est une fonction du rapport B_0/T uniquement, et discuter les cas limites $B_0/T \rightarrow 0$ et $B_0/T \rightarrow +\infty$.
- I.9 On isole le système thermiquement et on réalise une transformation isentropique en diminuant lentement B_0 (désaimantation adiabatique). Discuter de l'effet de cette transformation sur le système et des applications potentielles.

II Diamagnétisme

Considérons un atome possédant un unique électron de valence. Le hamiltonien décrivant la dynamique de cet électron, de charge $-e$ et de masse m_e , soumis à un champ magnétique extérieur B_0 est

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} (\hat{p} + e \hat{A})^2 + g_s \mu_B \hat{S} \cdot \hat{B}_0 + V(\hat{r}), \quad (1)$$

où \hat{r} , \hat{p} et \hat{S} sont la position, l'impulsion et le spin de l'électron, et A est le potentiel vecteur dont dirige B_0 .

- II.1 Expliquer la signification des différentes termes du hamiltonien.

II.3 Pour $B_0 = B_0 e_z$ uniforme, déterminer une expression du potentiel vecteur A . En déduire que l'hamiltonien prend la forme

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mu_B (\hat{L} + g_e \hat{S}) \cdot B_0 + \frac{e^2}{8m_e} B_0^2 (\hat{x}^2 + \hat{y}^2), \quad (2)$$

avec \hat{H}_0 le hamiltonien pour $B_0 = 0$ et $\hat{L} = \hat{r} \wedge \hat{p}/\hbar$ le moment cinétique orbital de l'électron.

II.3 Calculer la correction à l'énergie E_0 de l'état fondamental $|0\rangle$ (en absence de champ magnétique et tel que $\hat{S}_z = \hat{L}_z = 0$) en utilisant la méthode des perturbations. On exprimera cette énergie en fonction de la distance moyenne $\langle 0 | \hat{r}^2 | 0 \rangle$, en supposant l'atome à symétrie sphérique.

II.4 En supposant la température T suffisamment faible pour que le seul état accessible soit l'état fondamental, déterminer l'énergie libre d'un ensemble de N atomes.

II.5 Déterminer l'aimantation de l'ensemble d'atomes et en déduire sa susceptibilité χ . Discuter.

II.6 Déterminer des ordres de grandeurs de χ pour un gaz (densité volumique de 10^{23} m^{-3} et $\langle 0 | \hat{r}^2 | 0 \rangle \simeq 10^{-20} \text{ m}^2$) et pour l'eau (densité volumique de $3 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ et $\langle 0 | \hat{r}^2 | 0 \rangle \simeq 10^{-20} \text{ m}^2$).

III Pertes par hystérésis dans un milieu ferromagnétique

Une ferrite est un matériau non conducteur possédant des propriétés ferromagnétiques. Pour une extension faible des champs, son cycle d'hystérésis est assimilé à deux arcs de parabole :

$$B(H) = \mu_0 \left[(\mu_i + \alpha H_m) H \pm \frac{\alpha}{2} (H_m^2 - H^2) \right], \quad (3)$$

avec $H \in [-H_m, H_m]$ et α et μ_i des constantes positives. Un volume torique de ce matériau, de rayon moyen R et de section x ($x \ll R^2$) constitue un noyau autour duquel sont enroulées N spires de fil conducteur, de résistance négligeable et alimentées par un générateur de courant

$$i(t) = I_m \cos(\omega t), \quad (4)$$

tel que l'excitation H_m est atteint pour $I = I_m$. Le système fonctionne en régime permanent (le cycle est stabilisé) et les lignes de champs sont supposées orthoradielles.

III.1 Dessiner et orienter le cycle d'hystérésis dans le sens du parcours. Donner une interprétation du paramètre α .

III.2 Déterminer l'excitation magnétique $H(t)$ dans le tore.

III.3 Montrer que la tension $u(t)$ apparaissant aux bornes de la bobine est de la forme

$$u(t) = E_0 \sin(\omega t) \pm E_1 \sin(2\omega t), \quad (5)$$

avec $E_{0,1}$ des constantes à déterminer et les signes \pm dépendants de la branche du cycle d'hystérésis.

III.4 Calculer l'énergie dissipée W_h par hystérésis au cours d'un cycle.

IV Transition de phase antiferromagnétique

Un matériau antiferromagnétique est constitué d'un système cristallin qui peut être décomposé en deux sous-réseaux. Des moments magnétiques sont placés aux accords de chaque sous-réseau et ont une aimantation M_i pour le sous-réseau i . Les vecteurs M_1 et M_2 sont colinéaires et définissent la direction e_x . L'aimantation totale est donc

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 = (M_1 + M_2) e_x. \quad (6)$$

IV.1 En l'absence de champ magnétique extérieur, le développement de l'enthalpie libre du matériau à l'ordre 4 en $|M_i|$ est

$$G(T, p, M_1, M_2) = G_0(T, p) + \frac{\alpha}{2} (T + T_0)(M_1^2 + M_2^2) + \frac{\beta}{4} (M_1^4 + M_2^4) + \gamma M_1 M_2, \quad (7)$$

où α, β, γ et T_0 sont des constantes positives caractéristiques du milieu.

- (a) Rappeler la condition d'équilibre thermodynamique d'un système maintenu à température et pression constantes. En déduire la valeur de l'aimantation totale à l'équilibre.
- (b) On pose $M_0 = M_1 = -M_2$. Exprimer G et en déduire la valeur de M_0 à l'équilibre en fonction de T et des caractéristiques du matériau.
- (c) Mettre en évidence qu'il existe une transition entre deux phases à une température T_N (température de Néel) à préciser. Cette transition n'existe que si une condition est suffisante, laquelle ?
- (d) Exprimer M_0 en fonction de α, β, T et T_N . Discuter de la stabilité des solutions et commenter sur la configuration de chaque phase.

IV.2 On s'intéresse maintenant aux propriétés de la transition de phase.

- (a) Déterminer l'entropie S du système en fonction des caractéristiques du matériau et de l'entropie S_0 correspondant à G_0 . Tracer qualitativement $S - S_0$ en fonction de T au voisinage de la transition de phase.
- (b) Déterminer l'enthalpie du système et en déduire sa capacité calorifique à pression constante C_p . Tracer qualitativement $C_p - C_{p0}$ en fonction de T au voisinage de la transition de phase. Commenter.

IV.3 On plonge maintenant le matériau dans un faible champ magnétique $\delta B e_x$. L'enthalpie libre est alors modifiée en

$$G'(T, p, M_1, M_2, \delta B) = G(T, p, M_0) - (M_1 + M_2) \delta B, \quad (8)$$

où les aimantations $M_1 = M_0 + \delta M_1$ et $M_2 = -M_0 + \delta M_2$ sont modifiées par la présence du champ magnétique. En se limitant au premier ordre en δM_i et δB , déterminer la susceptibilité magnétique du matériau à l'équilibre, définie comme

$$\chi_m = \mu_0 \frac{\delta M}{\delta B}, \quad (9)$$

où $\delta M = \delta M_1 + \delta M_2$. Discuter de la valeur de χ_m dans chaque phase et à la transition.

Contact : emeline.brasse @ ens-lyon.fr.

I. Physiologie de la turbulence

$$1) \quad \partial_t \vec{v} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\frac{\nabla P}{\rho} + \vec{g} + 2\Delta \vec{v}$$

accelerations
 force de pression
 viscosité

dissipation
 termes de peinture

\vec{v} : vitesse en $m.s^{-1}$
 P : pression en Pa
 ν : viscosité $m.s^{-1}$
 ρ : masse volumique en $kg.m^{-3}$
 \vec{g} : accélération de la gravité en $m.s^{-2}$

Dans un fluide Newtonien

- (1) comment la vitesse fluctue au point (des échelles)
- (2) résistance adductive entraînée par les perturbations
- (3) résultante volumique des forces de pression / composante isotrope de la force des contraintes
- (4) résultante massique des forces de pesanteur
- (5) résultante massique des forces de viscosité pour un fluide stationnaire

Newtonien : contrainte = pression + tension

$$2) \quad \text{Eulerien sur } \frac{D}{Dt}$$

Eulerien : on regarde ce qui se passe à un même élément

Lagrangien : on suit la partie du fluide.

$$3) \quad \text{Sincronise } \vec{v}(t), p(t), \rho(t)$$

mais il y a 3 équations mais 2 équations

need 2 more : → Egalisation conservation pour l

→ équation constitutive pour P.

$$4) \quad \frac{D\rho}{Dt} = 0 \Rightarrow \partial_t \rho + (\vec{v} \cdot \nabla) \rho = 0 \rightarrow \partial_t \rho + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0$$

incompressible = $\nabla \cdot \vec{v} = 0$ et ρ est constant !

$$\begin{aligned} \text{conservation de la masse: } \partial_t \rho + \text{div}(\rho \vec{v}) &= 0 \rightarrow \partial_t \rho + \rho \text{div} \vec{v} = 0 \\ \text{+ équation d'état: } P &= f(\rho) \\ \text{+ équation de continuité: } \frac{DP}{Dt} &= 0 \rightarrow \frac{Df}{Dt} + f(\rho) \text{div} \vec{v} = 0 \end{aligned}$$

5) On peut définir un nombre adimensionné qui justifie la non-linéarité des NS / à la viscosité.

$$5) \quad \frac{U^2}{\nu} = \frac{U^2}{\nu} \cdot \frac{\rho L^2}{\rho U^2} = \frac{U^2}{\nu} \cdot Re = \frac{U^2}{\nu} \cdot \frac{\rho \cdot L}{\mu}$$

turbulence → non linéarité $Re \gg 1$

laminaire → viscosité $\nu \ll L$ → $Re \ll 1$

$$6) \quad \vec{v}(z,t) = \langle \vec{v}(z) \rangle + \vec{v}'(z,t) \quad P(z,t) = \langle P(z) \rangle + P'(z,t)$$

$$7) \quad \langle \vec{v}'(z,t) \rangle + \left[\langle \vec{v}(z) \rangle \cdot \nabla \right] \left[\langle v' \rangle \right] = \vec{g} + D \Delta \langle \vec{v}' \rangle$$

Y'a pas de coupleur entre $\langle \vec{v}'(z,t) \rangle$ et $\langle \vec{v}(z) \rangle$ car par analyse vectorielle $\langle \vec{v}'(z,t) \rangle \nabla \langle \vec{v}(z) \rangle$ ne peut pas découpler $\langle \vec{v}'(z,t) \rangle$ de $\langle \vec{v}(z) \rangle$.

$$7) \quad [E] = W \cdot \text{kg}^{-1} \quad \nabla = \frac{V}{L} \quad \rho = \frac{m}{V} \cdot s^{-1} = \frac{l^3}{T}$$

$$W = \frac{J}{s} \quad E = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 = \frac{J}{s}$$

$$[E] = \frac{J}{kg.s} = \frac{1}{2} \frac{kg}{s} \cdot \frac{V^2}{L^2} \cdot \frac{1}{s} = \frac{V^2 \cdot L}{L^2} = \frac{V^2}{L}$$

soit $E \propto V^2$ ⇒ mais déchauffement ?

$$8) \quad E = \frac{V^2}{L} \quad \rho = \frac{m}{V} \rightarrow L = \rho \cdot V$$

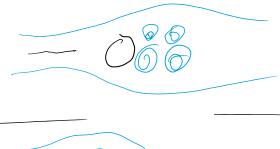
$$9) \quad E = \frac{C^2 \cdot T^3}{L} \cdot \frac{P \cdot T^2}{L} = \frac{C^2 \cdot L^4}{L} = L^3$$

$$\rightarrow L = \sqrt[3]{\frac{E}{C^2}} \quad \rho = \frac{1}{V}$$

$$10) \quad \frac{V}{L} = \frac{L}{\sqrt[3]{C^2}}$$

$$11) \quad \alpha = 1 \quad \beta = 1 \quad L = C$$

écoulement turbulent : variation turbulente de la vitesse
 → équation (1) n'a pas de solution analytique
 → présence de tourbillons (variations x_0)

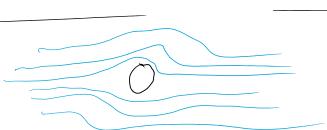


(en augmentant la viscosité).

écoulement laminaire : variations continues de la vitesse

équation linéaire $(\vec{v}, \vec{v}) \approx \text{negligeable}$

$$\text{Eq d' Stokes: } \rho \frac{D\vec{v}}{Dt} + \vec{v} \cdot \nabla P = -\nabla P + \vec{f}$$



$$Re = \frac{\rho U L}{\mu} = \frac{|(\vec{v}, \vec{v})|}{|\mu \nabla \vec{v}|} \quad \text{si } L \text{ petite et longue caract.}$$

$$Re \gg 10^3 \text{ turbulent}$$

$$Re \ll 1 \text{ laminare}$$

$$\text{Dans l'eau: } L \approx 100 \text{ mm} \quad D \approx 10^6 \text{ m.s}^{-1} \quad \nu \approx 1 \text{ m.s}^{-2} \quad \rightarrow Re \approx 10^3 - 10^4 \text{ dans turbulence.}$$

6) Décomposition de la vitesse en une partie stationnaire et fluctuante $\vec{v}(z,t) = \langle \vec{v}(z,t) \rangle + \vec{v}'(z,t)$

(\vec{v}') est grande couplée à l'advection.

$$7) \quad [E] = L^2 \cdot T^3$$

$$[E] = L \cdot T^2$$

$$[E] = L$$

$$[E] = \frac{L^3}{T}$$

$$[E] = \frac{V^3}{T}$$

$$[E] \approx 1 \text{ m.s}^{-1}$$

dissipation élastométrique.

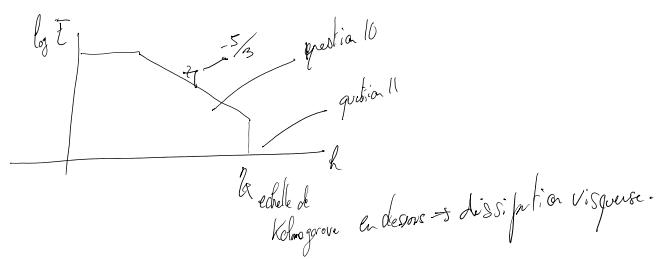
$$\boxed{\nu = \frac{L^2}{\tau \nu}}$$

3) Réfléchir dans les analyses dimensionnelles faites précédemment?

→ dépendance sur la géométrie
→ dépendance sur les absons dimensionnels

10) $[E(k)] = L^3 T^{-2}$ $E(k) = k^\alpha \varepsilon^\beta$ $\left. \begin{array}{l} \alpha = -2 \\ -3\beta = -2 \end{array} \right\} \beta = \frac{2}{3}$ $E(k) = \varepsilon^{2/3} k^{-5/3}$

$$\left. \begin{array}{l} [k] = L^{-1} \\ [\varepsilon] = L^2 T^{-3} \end{array} \right\}$$



11) $[E] = L^3 T^{-2}$ $E(k) = k^\alpha \varepsilon^\beta$ $\left. \begin{array}{l} \beta = 2(\alpha + \beta) \\ -2 = -(\alpha + 3\beta) \end{array} \right\} \beta = \frac{1}{4}$

$[k] = L^2 T^{-1}$

$[\varepsilon] = L^2 T^{-3}$

$E = \nu^{5/4} \varepsilon^{1/4}$

II Ordres de surface.

Électromag

mardi 4 février 2025 15:48

I- Propagation d'une onde EM dans un plasma froid magnétisé

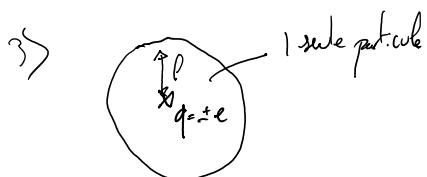
1) Hypothèses du modèle

1) Ions immobiles ou $g_{\text{IA}} \gg m_e$

2) Energie cinétique thermique: $E_C = \frac{3}{2} kT$
Energie d'interaction Electrostat.: $E_{\text{pot}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 \lambda}$

si $E_C \sim E_{\text{pot}}$ ($\lambda = \lambda_{\text{de}}$)

$$\frac{3}{2} kT = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 \lambda} \rightarrow \lambda = \frac{e^2}{6kT} \sim 2 \text{ nm}$$



$$\frac{4}{3}\pi l^3 n_0 = 1 \quad (\text{ou } l^3 n_0 = 1 \text{ à cube... charge par de})$$

$$\hookrightarrow l = \left(\frac{3}{4\pi n_0}\right)^{\frac{1}{3}} \sim 2 \mu\text{m} \gg \lambda_L$$

On peut négliger les collisions entre particules dans les mesures où chaque particule ne ressent pas le potentiel

Celle par la voisine.

4) $v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 5 \cdot 10^5 \text{ m.s}^{-1} \ll 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} = c$

$\Rightarrow e^-$ non relativistes

5) $\lambda_{\text{dB}} = \frac{h}{P} = \frac{h}{m v e} = 0.2 \text{ nm} \ll \lambda$

Les fonctions d'onde n'interfèrent pas entre elles \Rightarrow pas d'effet quantique.

6) $c_s = \sqrt{\frac{8kT}{m}} = 1 \cdot 10^5 \text{ m.s}^{-1} \ll c \propto \sqrt{P}$

\Rightarrow hypothèse de plasma froid et donc justifiée
et la tension de propagation.

6) \rightarrow l'hypothèse de plasma froid est donc justifiée
 Sur l'échelle à temps des phénomènes, les ondes sonores n'ont pas le temps de se propager.

2) Réponse d'un plasma froid magnétisé à une onde EM.

7) Eq de R.-F: $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\partial_t \vec{B}$

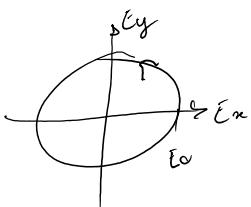
$$\left(\begin{matrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{matrix} \right) \times \text{Re} \left(E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} \exp(i(\omega t - k_z z)) \right) = E_0 \text{Re} \begin{pmatrix} -i \omega h \exp(i(\omega t - k_z z)) \\ -i h \exp(i(\omega t - k_z z)) \\ 0 \end{pmatrix} = -\partial_t \vec{B}$$

$$\partial_t \vec{B} = \frac{h}{\omega} E_0 \text{Re} \begin{pmatrix} -e^{i(\omega t - k_z z)} \\ i e^{i(\omega t - k_z z)} \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{B}(k_z, t) = \frac{h}{\omega} E_0 \text{Re} \left[\begin{pmatrix} i \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(\omega t - k_z z)} \right]$$

$$\vec{B}(t) = \frac{E_0}{\omega} \begin{pmatrix} -\sin(\omega t - k_z z) \\ \cos(\omega t - k_z z) \\ 0 \end{pmatrix}$$

8) $\begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}$ E_x et E_y sont déphasés de $\frac{\pi}{2}$ ($E_x^2 + E_y^2 = E_0^2$). \Rightarrow circulaires
 \Rightarrow on tourne sens trigono \Rightarrow gauche.



9) Plasma isotrope \Rightarrow pas de diff entre gauche et droite même réponse.

10) Le champ mag birefringent isotrope. La force de Lorentz agit sur les particules
 agissant vite et tôt donc le milieu imaginait aux deux polarisations

11) Non relatif \Rightarrow mult obs par non classique
 Non quantique \Rightarrow mult obs par non classique
 ... \Rightarrow défini échelle nano

Nan quantique)

Approximation des milieux continus \Rightarrow défini échelle nano

- élargissement $\sim 2\mu m$
- macroscopique $L \sim 1cm$ (diamètre typique d'un LASER)

\ll L'onde \ll

On peut assimiler le v à un fluide:

$$\partial_t \vec{v} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = - \frac{\vec{P}}{m} + D \Delta \vec{v} - \frac{e}{m} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) + \vec{f}$$

pas de collision donc pas de pression

negligeable devant force EM.

$$12) \frac{\|(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v}\|}{\|\vec{v}\|} \sim \frac{\|v\|^2}{\frac{L}{T}} = \frac{\|v\|}{\sqrt{L}}$$

Donc $\|v\| \ll \omega$ pour negliger le terme d'advection

$$\frac{\|v \times B\|}{\|E\|} = \frac{\|v\| \|E\| / \omega}{\|E\|} \Rightarrow \underbrace{\|v\| \ll 1}_{\text{iden.}}$$

$$13) \partial_t \vec{v} = - \frac{e}{m} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_t v_x = - \frac{e}{m} E_x - \frac{e}{m} v_y B_z \\ \partial_t v_y = - \frac{e}{m} E_y + \frac{e}{m} v_x B_z \\ \partial_t v_z = 0 \end{array} \right.$$

$$\text{Sait } a = \frac{e E_0}{m}; \mathcal{R} = - \frac{e B_0}{m}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} i\omega V_x = -\alpha + \Omega V_y \\ i\omega V_y = i\alpha - \Omega V_x \\ i\omega V_z = 0 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_x = \frac{i\alpha}{\omega} \frac{1}{1 + \frac{\Omega}{\omega}} = \frac{i\alpha}{\omega + \Omega} \\ V_y = \frac{\alpha}{\omega + \Omega} \\ V_z = 0 \end{array} \right.$$

$$\begin{cases} \vec{v}_y = -\omega_{\text{tot}} \\ v_z = 0 \end{cases}$$

$$14) \quad I = \frac{1}{2} \epsilon_0 c \underbrace{\|\vec{E}\|^2}_{\sim E_0^2}$$

$$P = S \times I = 3 \text{ kW} \quad \text{pour } S = 1 \text{ cm}^2$$

$$\Rightarrow E \sim 10^5 \text{ V/m}$$

$$a = 2 \cdot 10^{16} \text{ m/s}^2$$

$$\Rightarrow n \sim \frac{a}{c}$$

$\hookrightarrow v_z = 0$ donc pas de mouvement longitudinal

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{f}{\epsilon_0} \quad 0 = \partial_x E_x + \partial_y E_y = \frac{f}{\epsilon_0}$$

gaz neutre dans lesquels les ions à la densité n_0 sont immobiles. Par conséquent, en tout point la densité des électrons est $n = n_0$

(on connaît pu par suite que $\partial_t n + \text{div}(n \vec{v}) = 0$ et $\text{div}(n \vec{v}) = 0 \Rightarrow \partial_t n = 0$)

15) Lorsque $w \rightarrow \Omega$, on a divergence de V_x et V_y

$$w \neq 0 \rightarrow 0$$

N_r sont plus valides :

- approx non relatif
- linéaire
- néglige \vec{B}_{laser} devant \vec{E}_{laser}

$$\|\vec{v}\| = \frac{\sqrt{2} a}{|\omega + \lambda|} \ll c \quad |\omega + \lambda| \gg \frac{a}{c} = \frac{2}{3} \frac{10^{16}}{10^8} \approx 8 \cdot 10^7 \text{ rad/s}$$

$$|\omega + \lambda| \approx 10^9 \text{ rad/s}$$

3) Relation de dispersion et bande interdite

$$17) \quad \vec{V} \times (\vec{V} \times \vec{E}) = \vec{V}(\vec{V} \cdot \vec{E}) - \vec{E} \vec{V}$$

$= 0$ car $\vec{V} \cdot \vec{G}$

$$\rightarrow \Rightarrow n_r \cdot \cap (\vec{V} \times \vec{B})$$

$$17) \quad V \times (\nabla \times \vec{B}) = \cancel{\nabla} \times \cancel{G}$$

$$\Delta \vec{E} = -\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = -\vec{\nabla} \times (\partial_t \vec{B}) = \partial_t (\vec{\nabla} \times \vec{B})$$

$\eta. F$ $\partial_t \vec{B}$ $\eta. A$

$$\Delta \vec{E} = \mu_0 \partial_t \vec{B} + \mu_0 \epsilon_0 \partial_t^2 \vec{E}$$

$$\vec{J} = -\eta_0 e \vec{v}$$

$$\boxed{\Delta \vec{E} = -\mu_0 \eta_0 e \partial_t \vec{v} + \frac{1}{c^2} \partial_t^2 \vec{E}}$$

$$18) \quad (-ik)^2 \vec{E}_0 = \left(\frac{i\omega}{c}\right)^2 \vec{E}_0 - \mu_0 \eta_0 e i \omega \vec{V}$$

or

$$\vec{V} = \frac{a}{\omega + R} \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$= i \frac{e}{m} \frac{1}{\omega + R} \left(\underbrace{\vec{E}_0}_{\vec{E}_0} \vec{e}_x - i \vec{E}_0 \vec{e}_y \right)$$

$$\therefore (-ik)^2 = \left(\frac{i\omega}{c} \right)^2 - \mu_0 \eta_0 e i \omega \left(\frac{ie}{m} \frac{1}{\omega + R} \right)$$

$$\left(-k^2 + \frac{\omega^2}{c^2} - \mu_0 \frac{\eta_0 e^2}{m} \frac{i\omega}{\omega + R} \right) \vec{E}_0 = \vec{0}$$

Or else if amplitude non nulle:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{(\vec{E}_0)^2}{\eta_0 \epsilon_0} \frac{\mu_0 \eta_0^2 e^2}{m \eta_0 \epsilon_0} \frac{\omega}{\omega + R}$$

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{\omega_p^2}{c^2} \frac{\omega}{\omega + R}$$

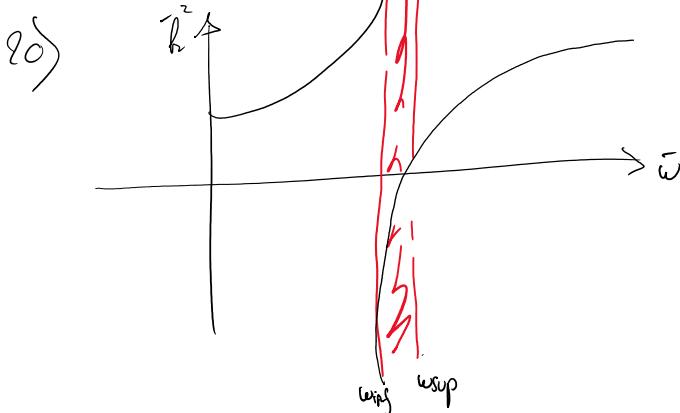
$$\bar{k}^2 = \frac{c^2 - k^2}{\omega_p^2} \quad ; \quad \bar{\omega} = \frac{\omega}{\omega_p}$$

$$\bar{k}^2 = \frac{c^2 - k^2}{\omega_{pe}^2} ; \quad \bar{\omega} = \frac{\omega}{\omega_{pe}}$$

$$\Rightarrow \bar{k}^2 = \bar{\omega}^2 - \frac{\bar{\omega}}{\bar{\omega} + \frac{\alpha}{\omega_{pe}}} \quad \Rightarrow \alpha = -\frac{1}{e} \frac{\omega}{\omega_{pe}}$$

$\downarrow g(\omega)$

19) $\omega_{pe} = 6 \cdot 10^3 \text{ rad.s}^{-1}$



$k^2(\omega) < 0 \Rightarrow k \in i\mathbb{R}$
 onde ondante (non propagative)
 Ces $\bar{\omega}$ sont donc interdits dans le milieu

21) $\omega_{inf} = 2\alpha$ (qui se divise)

22) ω_{sup} pour $\bar{k}^2 = 0 \Rightarrow \bar{\omega}^2 (\bar{\omega} - 2\alpha) = \bar{\omega}$

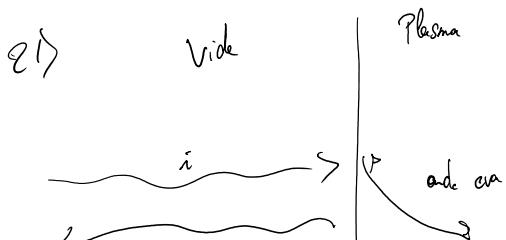
$\bar{\omega} \neq 0 \Rightarrow \bar{\omega} (\bar{\omega} - 2\alpha) = 0$

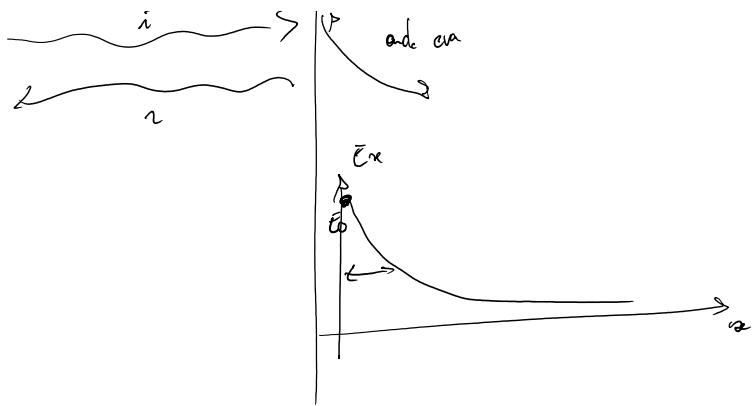
$\Rightarrow \bar{\omega}^2 - 2\alpha\bar{\omega} - 1 = 0$

$\bar{\omega}_{\pm} = \alpha \pm \sqrt{\alpha^2 + 1}$

$\omega_{sup} = \alpha + \sqrt{\alpha^2 + 1}$

quand $\beta \rightarrow 0$, relation de dispersion de K-G
 telle que $\omega < \omega_c$ au delà de laquelle les ondes ne peuvent pas se propager.





$$\tilde{\omega} = \bar{\omega} - \frac{\tilde{\omega}}{\omega_{ce}}$$

$$S \sim \frac{1}{k} = \frac{1}{\frac{\omega_{pe} - \omega}{c}} = \frac{c}{\omega h} \sqrt{\frac{\omega}{\omega - \omega_0} - \frac{\omega}{\bar{\omega}}}$$

22) même situation que question 16

II Transparence électromagnétique induite

i) Réponse du plasma

$$23) \vec{V} = \frac{ie}{m} \frac{1}{\omega + \Omega} \vec{E}$$

$$\vec{V} = R_e \left(i \frac{e E_p}{m} \frac{1}{\omega + \Omega} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(\omega t - k_z z)} \right)$$

$$\vec{V} = \alpha_p^0 \left(\frac{1}{\omega + \Omega} \right) \operatorname{Re} \left[\begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix} e^{i(\omega t - k_z z)} \right]$$

$$= \frac{1}{\omega_{pe}}$$

$$\vec{V} = \frac{\alpha_p^0}{\omega e} \begin{pmatrix} \sin(\omega_p t - k_p z) \\ -\cos(\omega_p t - k_p z) \end{pmatrix}$$

$$24) \partial_t n + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_e = 0$$

$$\vec{j}_e = n \vec{\omega} \approx (n_0 + n_s) \left(\vec{\omega}_p + \vec{\omega}_s \right) = n_0 \vec{\omega}_p + n_s \vec{\omega}_p + \text{ordre } 2$$

$$\partial_t n + \vec{\nabla} \cdot (n_s \vec{\omega}_p + n_0 \vec{\omega}_p + n_0 \vec{\omega}_s) = 0$$

/ $\vec{\omega}_s = 0$

$$\partial_t n_e + \nabla \cdot (n_s v_p + n_o v_e) = 0$$

$$\partial_t n_s + \nabla_p \cdot \vec{n}_s + n_o \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_s = 0$$

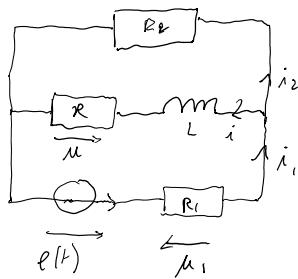
$$\partial_t n_e = -n_o \partial_t v_e$$

Connection for Hugoniot -

Électronique

jeudi 6 février 2025 08:06

II) Transitoire sur un circuit inductif à 2 mailles.



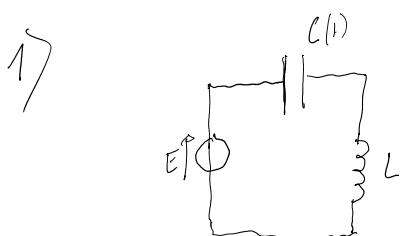
$$1) \begin{cases} i_1 = i + i_2 \\ e(t) - R_i i - M_i = R_2 i_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} i_1 = i + i_2 \\ R_i = R_2 i_2 \\ R_i = E - R_1 i_2 \end{cases} \Rightarrow i \left(R + R_i + \frac{R_i R}{R_2} \right) = E$$

$$2) \begin{cases} i_1 = i + i_2 \\ R_i + L \frac{di}{dt} = E - R_1 (i + i_2) \\ R_i + \frac{L di}{dt} = R_2 i_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{aligned} R_i + L \frac{di}{dt} &= E - R_1 (i + i_2) \\ &= E - R_1 \left(1 + \frac{R}{R_2} i + \frac{L}{R_2} \frac{di}{dt} \right) \\ R_2 i_2 &= E - R_1 i \end{aligned}$$

$$\Rightarrow i \left(R + R_1 + \frac{R_1 R}{R_2} \right) + \frac{di}{dt} \left(L + \frac{R_1 L}{R_2} \right) = E$$

$$\text{Temps carac: } \mathcal{T} = \frac{L}{R} = \frac{1 + \frac{R_1}{R_2}}{1 + \frac{R_1}{R_2} + \frac{R_1}{R}}$$

II) Charge d'un condensateur



$$C(t) = \frac{\epsilon_0 S}{e(t)} \quad e(t) = \epsilon_0 \pm \Delta \epsilon$$

$$E_c = \frac{1}{2} C(t) \Delta e(t) \quad \text{On cherche } \Delta E_c? \quad \Delta E_c = E(t + \Delta t) - E(t)$$

. On recherche la constante de temps.

$$E_c = \frac{1}{2} C(t) \mu_c^2(t) \quad \text{On cherche } \Delta E_c! \quad \Delta E_c = E(t + \Delta t) - E(t)$$

Pendant Δt , variation de l'épaisseur du condensateur de $2\Delta e$.

$$\mu(t + \Delta t) - \mu(t) = \frac{Q(t + \Delta t)}{C(t + \Delta t)} - \frac{Q(t)}{C(t)}$$

Hypothèse: $Q(t) \sim \text{const}$ pendant Δt à condition que $\Delta t \ll \tau = \sqrt{C}$

$$\Rightarrow \Delta \mu = 2 Q(t) \frac{\Delta e}{\epsilon_0}$$

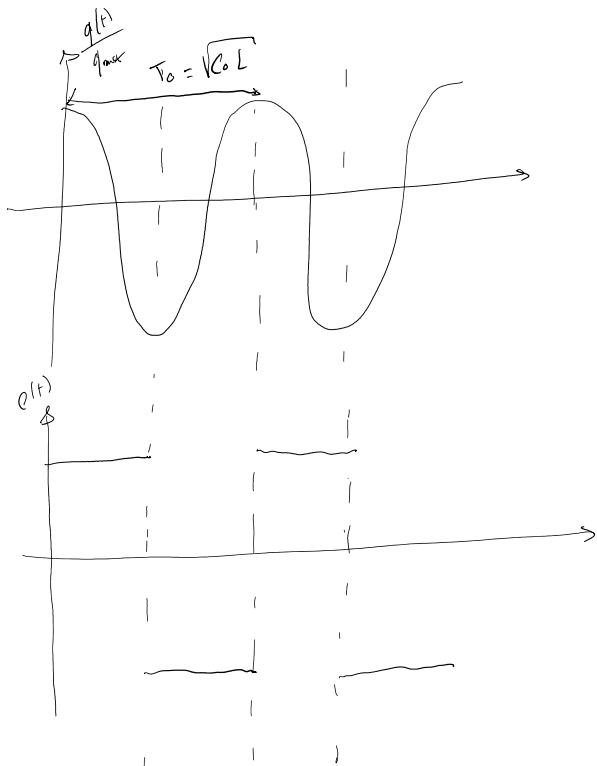
$$\Rightarrow \Delta C = -2 \frac{\epsilon_0}{\epsilon_0} \Delta e \quad (\text{à l'ordre 1})$$

$$\Rightarrow \Delta E_c = C \mu \Delta \mu + \frac{1}{2} \Delta C \mu^2$$

$$\Delta E_c = 2 C \mu Q \frac{\Delta e}{\epsilon_0} - \frac{\epsilon_0}{\epsilon_0} \Delta e \mu^2 \quad \text{et} \quad Q = C \mu$$

$$\Delta E_c = \frac{Q^2(t) \epsilon_0}{\epsilon_0} \Delta e$$

En notant $C_0 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_0}$ $\Rightarrow \boxed{\Delta E_c = \frac{Q^2(t)}{C_0} \Delta e}$

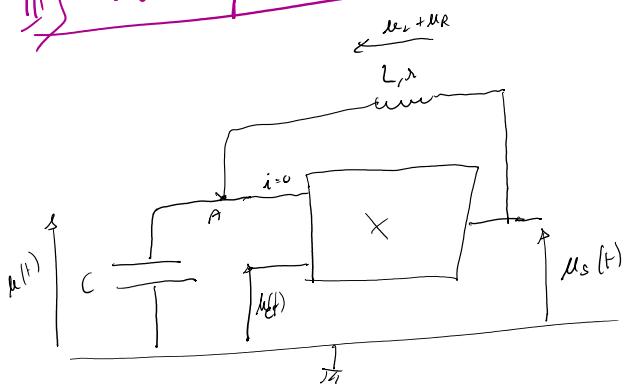


$$\Rightarrow T_0 \text{ doit être égal à } T_0 = \sqrt{C_0 L} \text{ pour maximiser l'énergie}$$

↗ Fonction constante par pulsion de période T_0 .

i) Energie constante par pulsation de période T_0 .

III) Circuit à capacité variable



i) Eq diff pour $u(t)$:

$$\sqrt{A} - \sqrt{B} = \lambda i + L \frac{di}{dt} \quad \text{et} \quad i = -C \frac{du}{dt}$$

$$u_s(t) = k u_e(t) u(t)$$

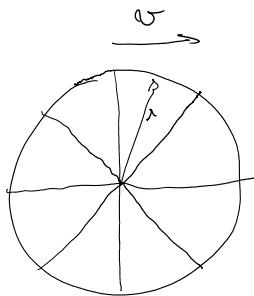
$$u(t) - u_s(t) = \lambda i + L \frac{di}{dt}$$

$$u(t) - k u_e(t) u(t) + \lambda C \frac{du}{dt} + L C \frac{d^2 u}{dt^2} = 0$$

$$\boxed{L C \frac{d^2 u}{dt^2} + \lambda C \frac{du}{dt} + u(t) \left(1 + k u_e \cos(\omega_e t) \right) = 0}$$

?) Son rôle c'est d'emplacer le cos par un sinus et check moins pas surf
 ~ on chip

IV) Sur la route



$$\frac{2\pi}{n} : \text{période angulaire}$$

Fréquence de rotation

$$f = \frac{\omega}{2\pi} \frac{n}{2\pi}$$

Théorème de Shannon

$$f_{cav} = 2f$$

$$f_{cav} < 2 \frac{\pi}{L} \frac{1}{2^n}$$

$$\left\{ 2 \frac{40-10}{0.25\text{m}} \times \frac{10}{2^n} \sim 230\text{ Hz} \right.$$

V Filtre de Butterworth

$$\left\{ \begin{array}{l} V_- = \frac{R_o}{K R_o} V_s \Rightarrow V_- = \frac{V_s}{K} \quad (\text{point d'isocur}) \\ V_+ = V_c \Rightarrow V_s = K V_c \end{array} \right.$$

$$i_o = -R i_{i_2} - R i_{i_1} + V_c \quad \text{et} \quad i_o = i_1 + i_2 \quad \text{et} \quad i_2 = C \frac{dV_c}{dt}; \quad i_1 = C \frac{dV_s}{dt}$$

$$\rightarrow V_c = -2R i_{i_2} - R i_{i_1} + V_c$$

$$i_1 = C \frac{dV_c'}{dt} \quad \text{et} \quad V_c' = -i_o R + V_c - V_s$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} i_1 = C \left(-R \frac{di_o}{dt} + \frac{dV_c}{dt} - \frac{dV_s}{dt} \right) \\ i_o = i_1 + i_2 \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow i_1 (1 + j\omega RC) = -RC j\omega i_2 + C j\omega V_c - C j\omega V_s$$

$$V_c = -2R i_{i_2} + R i_{i_1} + V_s$$

On cherche V_c en fonction de V_s

$$\underline{i_1 (1 + j\omega RC)} = -RC j\omega (j\omega C) V_c + C j\omega V_c - C j\omega V_s$$

$$\underline{V_c} = -2RC j\omega V_c - 2R i_{i_1} + V_s$$

$$V_c (1 + 2RC j\omega) = -2R i_{i_1} + V_s \Rightarrow V_c (1 + 2RC j\omega) (1 + j\omega RC) = -2R i_{i_1} (1 + j\omega RC) + V_s (1 + j\omega RC)$$

$$\Rightarrow \underline{H} = \frac{K}{1 + j\omega (3 - K) - \omega^2} \quad \omega = \frac{\omega}{\omega_0} \quad \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{RC}}$$

$$\Rightarrow \frac{t}{T} = \frac{1}{1 + j \omega (3 - k) - \omega^2}$$

$$\text{Soit } s = j \frac{\omega}{\omega_0} \rightarrow T(s) = \frac{k}{1 + s(3 - k) + s^2}$$

On cherche :

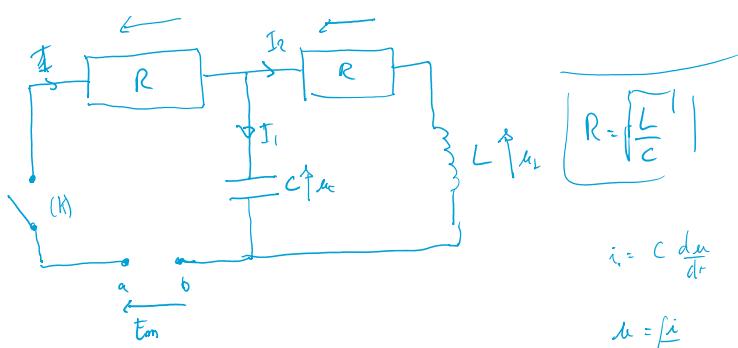
$$|H| = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2}} \quad \text{Finalement } \omega^2 = -1 \Rightarrow \omega = \exp\left(k \frac{\pi i}{2n} + \frac{\pi}{4n}\right)$$

$$\Rightarrow s_H = \exp\left(k \frac{\pi i}{2n} + \frac{\pi i}{4n} + \frac{\pi}{2}\right)$$

Condition de stabilité :

$$R_c(x_H) < 0 \quad (\text{ou } \operatorname{Im}(s_H) < 0)$$

Exo 6 :



$$q = Cv$$

$$i = c \frac{dq}{dt}$$

$$i = c \frac{du}{dt}$$

$$u = \frac{i}{c}$$

$$\rightarrow I_1(t), I_2(t), I(t)?$$

$$I = I_1 + I_2$$

$$u_C = L \frac{di_2}{dt}$$

$$\begin{aligned} E_m - RI_1 - I_2 R &= 0 \\ \rightarrow E_m - R(I_1 + I_2) &= 0 \end{aligned}$$

$$u_C = I_2 R + L \frac{di_2}{dt}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} i_1 = \frac{di_2}{dt} R + L \frac{d^2 i_2}{dt^2} \end{array} \right.$$

$$E_m - i_1 R - i_2 R - L \frac{d^2 i_2}{dt^2} = 0$$

$$E_m - i_1 R - u_C = 0$$

$$u_C - I_2 R - L \frac{di_2}{dt} = 0$$

$$\int T = I_1 + I_2 \quad \left(I_1 = c \frac{du_C}{dt} \right)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} I = I_1 + I_2 \\ RI + \mu_c = E_m \\ \mu_c = RI_2 + \mu_L \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} I_1 = C \frac{d\mu_c}{dt} \\ \mu_c = L \frac{dI_2}{dt} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \mu_c = RI_2 + L \frac{dI_2}{dt}$$

$$C \frac{dI_2}{dt} \left(I_2 = CR \frac{dI_2}{dt} + CL \frac{dI_2}{dt} \right)$$

$$R \text{ need} \quad R(I - I_2) = CR^2 \frac{dI_2}{dt} + RLC \frac{dI_2}{dt}$$

$$E_m(t) = 2RI_2 + (CR^2 + L) \frac{dI_2}{dt} + RLC \frac{d^2I_2}{dt^2} \quad | \quad s: E_m = \text{const}$$

$$RLC \frac{d^3I_2}{dt^3} + (CR^2 + L) \frac{d^2I_2}{dt^2} + 2RI_2 = 0$$

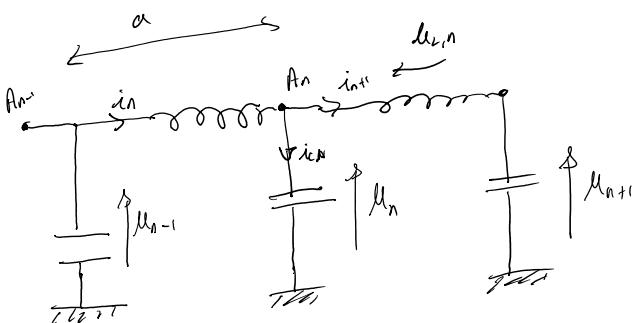
On résout

$$\text{Puis } I_2 = CR \frac{dI_2}{dt} + CL \frac{dI_2}{dt} \quad \text{et } I = I_1 + I_2.$$

$$\begin{aligned} \text{Q)} \quad P_C &= \mu_c I_1 \\ &= C \mu_c \frac{d\mu_c}{dt} = \frac{1}{2} C \frac{d\mu_c^2}{dt} \quad \Rightarrow \quad E_C = \int_0^\infty \frac{1}{2} C \frac{d\mu_c^2}{dt} dt \\ &\Rightarrow \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{2} C \mu_c^2(t) - \frac{1}{2} C \mu_c^2(0) \right] \end{aligned}$$

$$P_C = \frac{1}{2} C \frac{d\mu_c^2(t)}{dt}$$

Exo 7: Cable coax:



$$\text{Nulle: } \mu_n = \cancel{\int_{R_n}^{R_{n+1}} dI_{n+1}} + \mu_{n+1}$$

$$\text{Null: } u_n = L \frac{d I_{n+1}}{dt} + u_{n+1}$$

$$\text{Nied: } I_{n+1} = I_{n+2} + i_{C,n+1} \rightarrow \frac{c \cdot u_{n+1}}{dt}$$

$$\Rightarrow u_n = L \frac{d I_{n+2}}{dt} + LC \frac{d^2 u_{n+1}}{dt^2} + u_{n+1}$$

$$v_{e,n+2} = -u_{n+2} + u_{n+1}$$

$$\Rightarrow \boxed{u_{n+2} - 2u_{n+1} - LC \frac{d^2 u_{n+1}}{dt^2} + u_n = 0}$$

$$2) u_n = u(x=n\alpha)$$

$$u_{n+2} = u(x=(n+1)\alpha) + 2\alpha \partial_x u(x) + \frac{\alpha^2}{2} \partial_x^2 u$$

$$u_{n+1} = u(x=n\alpha) + \alpha \partial_x u + \frac{\alpha^2}{2} \partial_x^2 u$$

decalage de $n \rightarrow n-1$

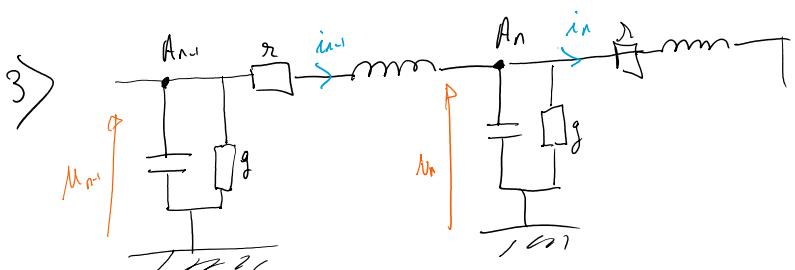
$$u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n = LC \frac{d^2 u_n}{dt^2}$$

$$u_{n+1} = u((n+1)\alpha) = u + \alpha \partial_x u + \frac{\alpha^2}{2} \partial_x^2 u$$

$$u_{n-1} = u((n-1)\alpha) = u - \alpha \partial_x u + \frac{\alpha^2}{2} \partial_x^2 u$$

$$\Rightarrow \boxed{\alpha^2 \partial_x^2 u = LC \partial_t^2 u} \rightarrow C = \frac{\alpha}{\sqrt{LC}}$$

D'Alembert!



$$u_{n-1} = u_n + 2i_{in} + L \frac{di_{in}}{dt}$$

$$u_{n-1} = u_n + \lambda C \frac{du_n}{dt} + \lambda g u_n + i_{in} + LC \frac{d^2 u_n}{dt^2} + Lg \frac{du_n}{dt} + L \frac{di_{in}}{dt}$$

$$M_{n+1} = M_n + \frac{im}{dt} \quad \left\{ \begin{array}{l} M_{n+1} = M_n + \omega - \frac{im}{dt} = 0 \\ im = C \frac{dm}{dt} + g M_n + im \end{array} \right. \Rightarrow M_{n+1} + M_n = 2M_n = \omega C \frac{dm}{dt} + \omega g + 2C \frac{d^2m}{dt^2} + Lg \frac{dm}{dt}$$

$$M_n - M_{n+1} = \lambda m + L \frac{dm}{dt}$$

$$\Rightarrow \boxed{\alpha^2 \partial_x^2 u = \omega g u + \partial_t u (\omega C + Lg) + LC \partial_t^2 u}$$

$$D'Alembert \rightarrow f^2 = \frac{u^2}{c^2}$$

$$-\hbar^2 \alpha^2 = \omega g + i \omega (\omega C + Lg) - \omega^2 L_C$$

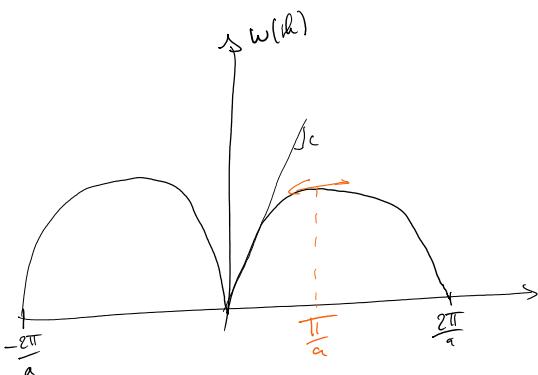
$\hbar \in c \rightarrow \exists$ absorption $n\varphi = \frac{u}{\hbar} \Rightarrow n\varphi(\omega) \rightarrow \exists$ dispersion.

$$4) \underline{M_n} = V_0 \exp \left(j(\omega t - k_n a) \right)$$

$$2 \left(\cos(k_n a) - 1 \right) = -L_C \omega^2$$

$$\left(2 \sin \left(\frac{k_n a}{2} \right) \right)^2 = L_C \omega^2$$

$$\left| \omega = \pm \frac{2}{LC} \left| \sin \left(\frac{k_n a}{2} \right) \right| \right|$$



$$-2\omega d\omega L_C = -2\alpha dk \sin(ka)$$

$$\frac{d\omega}{dk} = n\varphi = \frac{a}{\omega L_C} \sin(ka)$$

$$\begin{array}{c} \text{Ra} \xrightarrow{\text{Ra} \rightarrow 0} 0 \\ \text{Ra} \xrightarrow{\text{Ra} \rightarrow \infty} \pi^2 \end{array}$$

5) $\mu_0 = \mu_{n+1} = 0 \rightarrow \text{CPL bornées} \Rightarrow \text{ondes stationnaires.}$

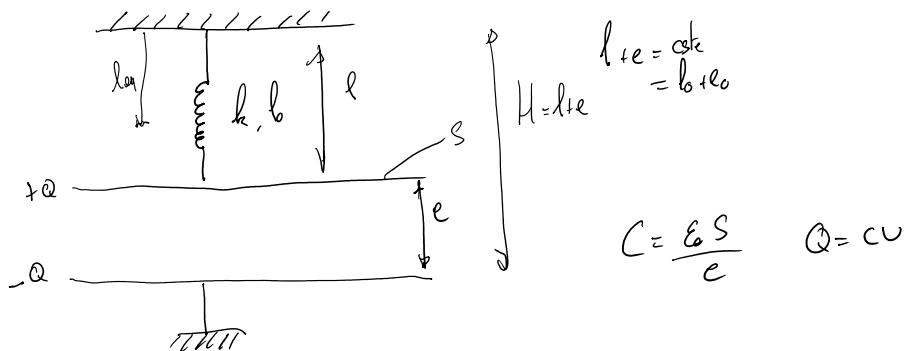
$$\left. \begin{array}{l} \mu_+ = A e^{j\omega t} e^{-j\frac{\pi}{N+1} n a} \\ \mu_- = B e^{j\omega t} e^{j\frac{\pi}{N+1} n a} \end{array} \right\} \quad \mu = \mu_+ + \mu_- = 0 \quad \text{pour } n=0 \text{ et } n=N+1$$

$$\underline{A} + \underline{B} = 0 \quad \text{en } n=0$$

$$\sin(\frac{\pi}{N+1} a) = 0 \quad \text{en } n=N+1$$

$$\left. \begin{array}{l} p \in \mathbb{N} \\ f_p(N+1)a = p\pi \\ h_p = \frac{p\pi}{(N+1)a} \end{array} \right\} \quad p \in \{0, N\}$$

8 Condensateur oscillatoire



$$\left. \begin{array}{l} E_C = \frac{1}{2} C \mu^2 = \frac{1}{2} C \left(\frac{Q}{C} \right)^2 \\ E_e = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0^2}{\epsilon_0 S} e \end{array} \right\}$$

$$\begin{aligned} & \text{ressort au repos } (Q=0) \\ & \rightarrow l = l_0 \\ & e = e_0 \end{aligned}$$

$$E_\lambda = \frac{1}{2} k (l_0 - l)^2$$

$$\frac{dE_{tot}}{dt} = 0$$

$$-\frac{1}{2} \frac{Q^2}{\epsilon_0 S} = k(l_0 - H + e)$$

$$e_{eq} = h - h_0 - \frac{Q^2}{2\epsilon_0 Sh}$$

$d_f^2 E_{eff} + h > 0$ stable \rightarrow oscillation possible. Si masse

Si masse $E_a = \frac{1}{2} m \dot{e}^2$

$$\Rightarrow \ddot{e} + \left(\frac{k}{m} \right) (h_0 - h + e) = \frac{Q^2}{2\epsilon_0 S_m} \quad |$$

ω_0

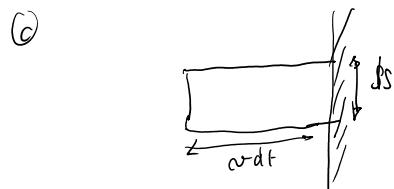
Physique Statistique

jeudi 6 février 2025 13:31

I. Théorie cinétique des gaz

1) a) $P_{x,y,z,t}(\vec{v}) \xrightarrow{\text{isotrope}} P(\vec{v})$
 statique
 homogène

b) Avant le choc: $\tau_x \vec{u}_x \left\{ \begin{array}{l} S_{\vec{v}} = -2\tau_x \vec{u}_x \\ \vec{v} = -\vec{u}_x \end{array} \right\} \Rightarrow S_{\vec{p}_{\text{part}}} = -2\tau_x \vec{u}_x$
 Après le choc: $\vec{v} = -\vec{u}_x \vec{u}_x$
 $\Rightarrow S_{\vec{p}_{\text{part}}} = +2m\vec{u}_x \vec{u}_x$



$$\Rightarrow dN = n^* (dS v dt) \times P(\vec{v})$$

d) $S_p = n^* dS v dt P(\vec{v}) \times 2m\vec{u}_x$

e) On somme sur tout les vitesses: $\Delta_p = \sum_{v>0} \frac{v}{v} dS dt n^* P(\vec{v}) 2m v \vec{u}_x$

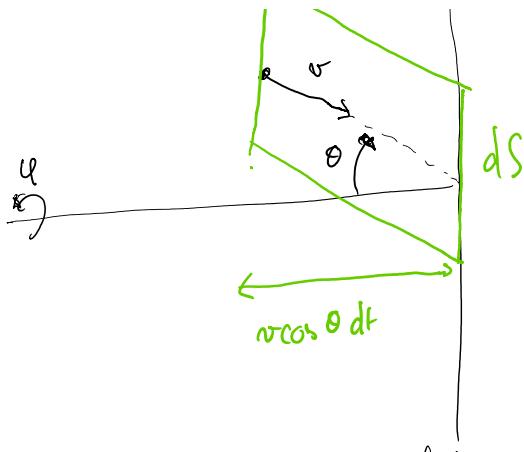
$$\Delta_p = 2m \frac{N}{v} dS dt \underbrace{\left[\sum_{v>0} v^2 P(\vec{v}) \right]}_{\langle v_x^2 \rangle} \vec{u}_x$$

$$\Delta_p = 2m \frac{N}{v} dS dt \frac{v_g^2}{2} \vec{u}_x$$

f) $v_g^2 = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$ car $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$



② a)



$$f(\vec{r}) d^3 \vec{v} = g(r) r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr$$

$$(\Leftrightarrow d^3 \vec{v} = r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr)$$

$$\textcircled{b) } v_g^2 = \int_0^\infty dr r^2 g(r) r^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi \int_0^\infty dr r^4 g(r)$$

$dP(r)$

$$\textcircled{c) } \vec{F}_{\text{part}} = 2m \vec{v} \cos \theta \hat{u}_x$$

$$dN(\vec{r}) = \frac{N}{V} \times f(\vec{r}) d^3 \vec{v} (dS \hat{u}_x) \cdot (\vec{n} dt)$$

$$\vec{F}_p = 2 \frac{N}{V} m v^4 f(r) \sin \theta \cos^2 \theta d\theta d\phi dS dt \hat{u}_x$$

$$\Delta \vec{p} = \int_{r=0}^\infty dr \frac{2N}{V} m v^4 g(r) \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \cos^2 \theta \int_0^{2\pi} d\phi dS dt = \frac{1}{3} n^4 m dS dt \vec{v}^2$$

$\int_0^{\pi/2} d\theta \sin^2 \theta = \frac{1}{3}$

$$\Rightarrow p = \frac{1}{3} m n^4 v_g^2$$

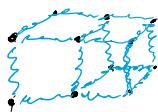
$$3. E_c = \sum_{\text{part}} \frac{1}{2} m v_i^2 \quad \langle E_c \rangle = \sum_{\text{part}} \frac{3}{2} kT = \frac{3N}{2} kT = \frac{1}{2} m v_g^2 \times N$$

$$p = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \frac{3kT}{m} = \frac{NkT}{V} \Rightarrow \boxed{pV = NkT}$$

$$U = E_C = \frac{3}{2} N k T$$

III Capacité thermique des solides

1)



les off sont indépendants

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$$Z = \sum_{\text{états}} e^{-\beta E}$$

$$1_{\text{stat}} = \{E_1, \dots, E_N\} \quad E = \sum_i^N E_i \quad \text{car atome indépendant.}$$

$$Z = \sum_{\{E_1, \dots, E_N\}} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N E_i\right) = \sum_{\{E_1, \dots, E_N\}} e^{-\beta E_1} e^{-\beta E_2} \cdots e^{-\beta E_N}$$

intervalle
et

$$= \left(\sum_{E_1} e^{-\beta E_1} \right) \times \cdots \times \left(\sum_{E_N} e^{-\beta E_N} \right) = \left(\sum_E e^{-\beta E} \right)^N$$

$$= g^N$$

$$2) E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \sum_{\{E_1, \dots, E_N\}} = \sum_{\substack{n_1=0, \dots, \infty \\ n_2=0, \dots, \infty \\ \vdots \\ n_N=0, \dots, \infty}} \exp(-\beta \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + n_1\right)) \times \exp(-\beta \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + n_2\right)) \cdots$$

$$= \left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right)} \right]^N$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \hbar \omega \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)$$

$$3. g = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{\beta E_n} = \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \exp\left(-\beta \hbar \omega \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)\right)$$

$$= \left[\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right)\right) \right]^3$$

$$= \begin{bmatrix} \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}$$

$$4. \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right)\right) = -\frac{\beta \hbar \omega}{2} \times \sum_{n=0}^{\infty} \left(\exp(-\beta \hbar \omega)\right)^n$$

$$= \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{e^{\frac{\beta \hbar \omega}{2}} - e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)}$$

$$Z = \left[2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right]^{3N}$$

5. On voit apparaître une température caractéristique $T_E = \frac{\hbar \omega}{k}$

$$\langle E \rangle = -\partial_p \ln Z \quad \left(\text{d'après } \langle E \rangle = \frac{1}{2} \sum E e^{-\beta E} = \frac{1}{2} -\partial_p \ln Z = -\partial_p \ln \left(2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right) \right)$$

$$\langle E \rangle = 3N \frac{k T_E}{2} \coth\left(\frac{T_E}{2T}\right)$$

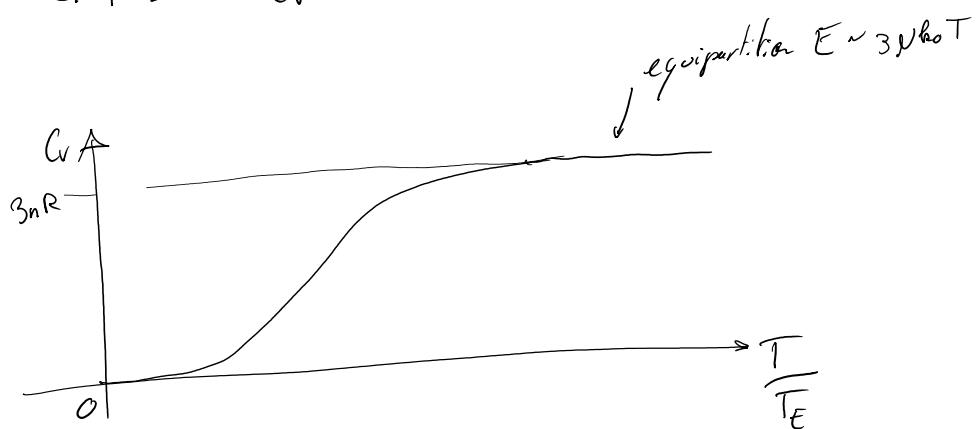
$$C_V = \partial_T \langle E \rangle = \frac{3N k T_E}{2} \times \frac{-T_E}{2T^2} \times -\frac{1}{\sinh^2\left(\frac{T_E}{2T}\right)} \quad \coth' = -\frac{1}{\sinh^2}$$

$$C_V = 3N k \left(\frac{T_E}{2T}\right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{T_E}{2T}\right)}$$

$$6) \text{ Si } T \ll T_E \quad C_V \approx 3N k_B \left(\frac{T_B}{2T}\right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}} \xrightarrow[\frac{T_E}{T} \rightarrow 0]{} 0$$

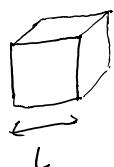
$$\text{Si } T \gg T_E \quad C_V \approx 3N k$$

$$\hookrightarrow T \gg T_E \quad C_V \propto N k$$



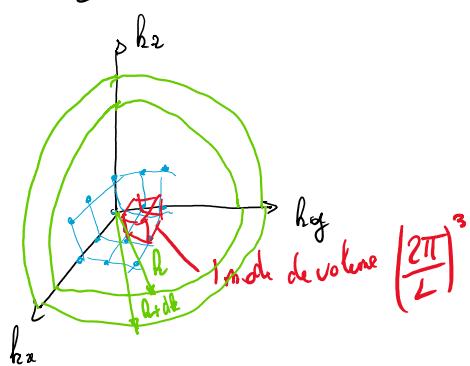
IV Thermodynamique d'un gaz de photons

1)



CL périodiques
(ondes)

$$k_i = n_i \times \frac{2\pi}{L}, \quad n_i \in \mathbb{Z}^+$$



$$dN = \frac{4\pi h^2 dh}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{4\pi L^2 dh}{\left(\frac{c}{L}\right)^3}$$

$$g(v) = \frac{dN}{dv} = \frac{4\pi h^2 dh}{c^3} \times 2 \uparrow_{\text{polarisations}}$$

2. Equipartition

$$U_{\text{class}} = \frac{1}{V} g(v) \times 2 \times \frac{1}{2} kT = \frac{8\pi v^2}{c^3} kT \rightarrow +\infty \text{ si } v \rightarrow \infty \quad \text{"catastrophe ultraviolette"}$$

$\sim \infty - 1/k \text{ nulleux}$

$E^2 c t \beta^2$

→ Seulement si $kT \gg \text{écart entre niveaux}$

3) a) Spin 1 \Leftrightarrow boson $Z, W^\pm, \text{Higgs}, \text{gluons}, \text{graviton}$
 Particules ${}^7\text{Li}, {}^{13}\text{Na}$

b) Boson \rightarrow stat de $B \cdot E$
 Crédit/annihilation de photons avec la pression $\Leftrightarrow \mu = 0$

$$\bar{N}(\nu) = \frac{1}{e^{\frac{\nu}{kT}} - 1}$$

$$d_{\text{quant}} = \frac{1}{\nu} g(\nu) h\nu \bar{N}(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$\mu_\alpha \sim \mu_{\text{class}}$$

$\nu \ll kT$

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{hc}{4.365 \cdot k} = 2897 \text{ nm} \cdot K$$

$$x = \frac{h\nu}{kT} \quad \downarrow \quad V \int_0^\infty \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{h}{kT} \right)^4 \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

$$5. \quad E(T, \nu) = V \int_0^\infty d\nu \mu(\nu, T)$$

$$= V \frac{8\pi^5 (kT)^4}{4\pi c^3 h^3}$$

$$6. \quad R(T) = \frac{h c \sigma}{4\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \cos \theta \sin \theta = \frac{2\pi^5 h^4}{18 h^3 c^2} T^4 = \sigma T^4$$

$$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

$$7. \quad V_{ph} = 3 P \quad M_{GP} = \frac{3 N h t}{2 V} = \frac{3}{2} P$$

$$E_{photon} = \rho c \quad E_{GP} = \frac{\rho V}{2}$$

Electromag 2

jeudi 6 février 2025 17:29



scp08

ÉLECTROMAGNÉTISME

Préambule

Ce sujet comporte deux parties indépendantes :

- La première partie porte sur quelques aspects fondamentaux de l'électromagnétisme, notamment sur l'approximation des régimes quasi-stationnaires et ses conséquences sur la simplification des équations fondamentales de l'électromagnétisme.
- La deuxième partie est dédiée à l'étude de la propagation guidée dans un câble coaxial.

Chaque partie comporte de nombreuses questions indépendantes. Le candidat peut utiliser un résultat donné par le texte même s'il n'a pas été démontré.

La plus grande importance sera donnée à la qualité de la rédaction et de la présentation.

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

FORMULAIRE

Opérateurs vectoriels

$$\vec{\operatorname{rot}}(\vec{\operatorname{rot}}\vec{C}) = \vec{\operatorname{grad}}(\operatorname{div}\vec{C}) - \vec{\Delta}\vec{C}$$

Opérateurs vectoriels en coordonnées cylindriques

$$\operatorname{div}\vec{C} = \frac{1}{r} \frac{\partial(rC_r)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial C_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial C_z}{\partial z}$$

$$\vec{\operatorname{rot}}\vec{C} = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_z}{\partial \theta} - \frac{\partial C_\theta}{\partial z} \right) \hat{a}_r + \left(\frac{\partial C_z}{\partial r} - \frac{\partial C_r}{\partial z} \right) \hat{a}_\theta + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial(rC_r)}{\partial r} - \frac{\partial C_r}{\partial \theta} \right) \hat{a}_z$$

$$\vec{\Delta}f = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$$

$$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{A}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Première Partie

Quelques aspects fondamentaux de l'électromagnétisme

A. Des équations de Maxwell

- I. Voici quelques-uns des plus éminents artisans de l'électromagnétisme classique : Coulomb, Ampère, Faraday, Maxwell, Hertz, Lorentz.
Rappeler brièvement une des contributions de chacun à la construction de l'électromagnétisme.
- II. Enoncer les équations de Maxwell dans le vide en présence de charges et de courants. Pour chacune d'entre elles, en donner la forme intégrale. Suffisent-elles à rendre compte de tous les phénomènes électromagnétiques ? Si non, que faut-il leur adjoindre ?

B. De l'Approximation des Régimes Quasi-Stationnaires

L'objet de cette partie est de dégager précisément ce que recouvre l'approximation des régimes quasi-stationnaires en électromagnétisme (notée dorénavant ARQS). On commence par l'étude d'un exemple simple : la détermination du champ électromagnétique dans un condensateur plan en régime sinusoidal forcé.

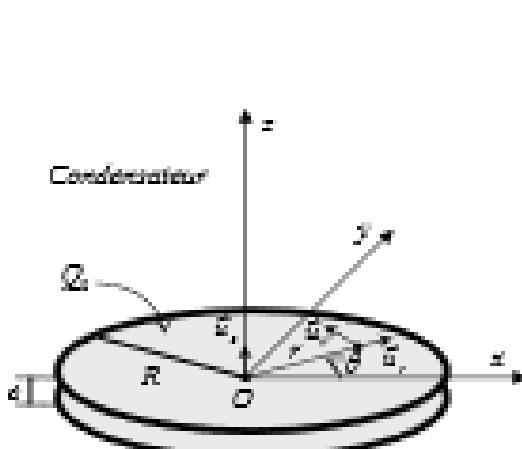


Figure 1. a

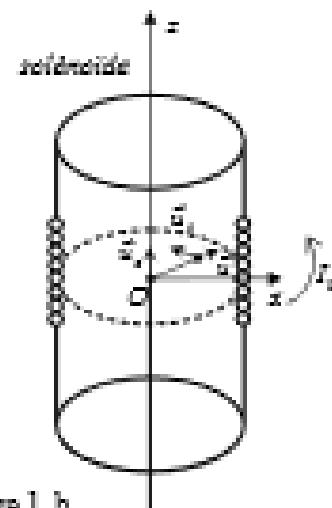


Figure 1. b

I. Condensateur plan en régime sinusoidal forcé : première approche.

On considère un condensateur plan constitué de deux armatures planes de forme circulaire, d'axe Oz et de rayon R , distantes de a (figure 1. a). L'espace interarmature est vide et la charge totale stockée sur l'armature supérieure du condensateur est donnée par : $Q(t) = Q_0 \exp(j\omega t)$, en notation complexe (Q_0 réel positif). On suppose que $R \gg a$, de sorte que l'on négligera tout effet de bord. Vu la géométrie du problème, on travaille en coordonnées cylindriques (r, θ, z) d'axe Oz .

On s'intéresse ici à un régime non stationnaire de fonctionnement, où l'occurrence un régime sinusoidal forces de pulsation ω . On se propose ici de déterminer le champ électromagnétique $[\vec{E}, \vec{B}]$ dans le condensateur par résolution directe d'une équation dans laquelle le couplage entre le champ électrique \vec{E} et le champ magnétique \vec{B} a disparu.

1. a. Par une analyse des symétries et invariances du problème, déterminer la forme a priori du champ électromagnétique $[\vec{E}, \vec{B}]$ entre les armatures.

Evaluer l'ordre de grandeur du rapport $\left| \frac{E_r}{E_z} \right|$ en supposant momentanément et en première approximation que $\nabla \times \vec{E} = 0$.

Le fait de « négliger les effets de bord » signifie ici que $\left| \frac{E_r}{E_z} \right| \ll 1$, ce qu'on supposera dorénavant.

b. Justifier qu'il est légitime, compte tenu des hypothèses faites, de chercher le champ électromagnétique $[\vec{E}, \vec{B}]$ sous la forme : $\begin{cases} \vec{E} = E(r, t) \hat{u}_r \\ \vec{B} = B(r, t) \hat{u}_\theta \end{cases}$.

2. Montrer à partir des équations de Maxwell que la fonction $E(r, t)$ vérifie entre les armatures l'équation : $\frac{\partial^2 E}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial E}{\partial r} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0$.
3. On cherche des solutions complexes de la forme : $E(r, t) = E_0 e^{i\omega r} \exp(i\omega t)$, où ω est la pulsation des oscillations et $e(0) = 1$. Établir l'expression du champ du champ magnétique complexe $B(r, t)$ en fonction de $e(r)$ en utilisant l'équation de Maxwell appropriée.
4. On définit la variable réelle $z = \frac{\omega r}{c}$. Établir l'équation différentielle à laquelle obéit $e(z)$, qu'on ne cherchera pas à résoudre. La solution de cette équation s'écrit :

$$e(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(k!)^2} \left(\frac{z}{2}\right)^{2k}.$$
5. On devra maintenant trouver le développement perturbatif du champ électromagnétique $[\vec{E}, \vec{B}]$ à l'intérieur du condensateur. Alors que précédemment, nous sommes partis d'une équation aux dérivées partielles éliminant le couplage entre E et B , nous cherchons ici une solution faisant apparaître ce couplage comme le cœur du problème. Bien évidemment, la forme du champ électromagnétique $[\vec{E}, \vec{B}]$ est la même que précédemment (voir B.I.1b), puisque les hypothèses sont les mêmes. En particulier, les effets de bord sont négligés. Pour plus de commodité nous travaillerons, comme ci-dessus, en notation complexe. L'idée fondamentale du traitement est la suivante : à l'ordre le plus bas le champ électrique entre les armatures est approximativement uniforme (comme en électrostatique) soit en notation complexe : $\vec{E}_0 = E_0 \exp(i\omega t) \hat{u}_r$, où E_0 est réel. Mais ce champ $\vec{E}_0 = E_0 \exp(i\omega t) \hat{u}_r$ varie au cours du temps ; par conséquent, il crée un champ magnétique : $\vec{B}_0 = B_0(r, t) \hat{u}_\theta$. Ce champ $\vec{B}_0 = B_0(r, t) \hat{u}_\theta$ engendre à son tour un champ

électriques $\hat{E}_1 = E_1(r, t)\hat{u}_r$, qui crée lui-même un champ magnétique $\hat{B}_1 = B_1(r, t)\hat{u}_\theta$, qui engendre $\hat{E}_2 = E_2(r, t)\hat{u}_r$, ... etc... Les termes de rang plus élevé sont des termes correctifs par rapport aux termes de rang plus bas : cette méthode itérative est qualifiée de « perturbative ».

- Partant de la première expression approchée du champ électrique $\hat{E}_1 = E_1 \exp(i\omega t)\hat{u}_r$, calculer le champ magnétique $\hat{B}_1 = B_1(r, t)\hat{u}_\theta$ par application de l'équation de Maxwell-Ampère.
- La présence du champ magnétique modifie le champ électrique : le champ magnétique $\hat{B}_1 = B_1(r, t)\hat{u}_\theta$ engendre un terme correctif $\hat{E}_2 = E_2(r, t)\hat{u}_r$ pour le champ électrique. De quel phénomène s'agit-il ? A l'aide de l'équation de Maxwell appropriée, calculer ce terme correctif $\hat{E}_2 = E_2(r, t)\hat{u}_r$. On ne retiendra que la solution nulle sur l'axe : pourquoi ?
- Réitérer ce développement pour aboutir à $\hat{E}_3 = E_3(r, t)\hat{u}_r$, puis $\hat{E}_4 = E_4(r, t)\hat{u}_r$.
- Montrer alors que l'expression du champ électrique complexe $E(r, t)$ à l'ordre 4 en $\frac{\partial r}{c}$ est donnée par : $E(r, t) = E_0 \left(1 - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial r}{c} \right)^2 + \frac{1}{64} \left(\frac{\partial r}{c} \right)^4 + \dots \right) \exp(i\omega t)$ et en déduire le développement limité de la fonction $a(u)$ à l'ordre 4.
- Montrer que l'expression du champ magnétique complexe $B(r, t)$ à l'ordre 3 en $\frac{\partial r}{c}$ est : $B(r, t) = iB_0 \left(\frac{\partial r}{2c} - \frac{1}{16} \left(\frac{\partial r}{c} \right)^3 + \dots \right) \exp(i\omega t)$.
- Etablir les expressions des amplitudes réelles E_0 et B_0 en fonction des paramètres du condensateur et les contraintes appliquées.
- Commenter les expressions de $E(r, t)$ et $B(r, t)$ obtenues aux questions d. et e. en lien avec le résultat de la question 4.

II. Solénôde infini en régime sinusoidal forcé.

On cherche ici à déterminer le champ électromagnétique $[E, B]$ créé par un solénôde infini parcouru par une intensité $I(t) = I_0 \exp(i\omega t)$ en notation complexe (I_0 réel positif), comportant n spires jointives par unité de longueur, de section circulaire (figure 1.b).

- Qu'est-ce qu'une solénôde infini ? Justifier qu'il est légitime, compte tenu des hypothèses faites, de chercher le champ électromagnétique $[E, B]$ sous la forme :
$$\begin{cases} E = E(r, t)\hat{u}_r \\ B = B(r, t)\hat{u}_\theta \end{cases}$$
- Trouver l'équation à laquelle obéit $B(r, t)$ et montrer qu'elle est analogue à celle obtenue pour $E(r, t)$ dans le cas du condensateur (B.I.2.).

3. Déduire sans calcul de la partie I que $\underline{B}(r, t) = B_0 e(i\omega t)$ ainsi que les expressions approchées des champs électromagnétiques complexes $\underline{B}(r, t)$ et $\underline{E}(r, t)$.
4. Etablir l'expression de B_0 et de E_0 en fonction de I_0 , E_0 étant l'amplitude réelle du champ électrique.

III. Considérations énergétiques en régime lentement variable

On fait maintenant l'hypothèse d'un régime « lentement variable », c'est-à-dire que l'on suppose que $\frac{\partial r}{c} \ll 1$ dans toutes les expressions calculées ci-dessus. On supposera négligeables tous les termes d'ordre supérieur ou égal à 2 dans l'expression des champs.

1. Évaluer en ordre de grandeur la douzaine de fréquences correspondant à cette approximation pour les composants utilisés usuellement en montage d'électricité ou d'électronique.
2. Donner l'expression du champ électromagnétique $[\underline{E}, \underline{B}]$ à l'ordre le plus bas en $\frac{\partial r}{c}$ pour le condensateur d'une part, et pour le solénoïde d'autre part. Que peut-on dire, en ordre de grandeur, du rapport $\left| \frac{\underline{E}}{\underline{B}} \right|$ pour $\frac{\partial r}{c} \ll 1$ dans le condensateur et le solénoïde ? Quel est le sens physique de ce résultat ?
3. Dans chacun de ces deux cas, donner l'expression de la densité volumique instantanée d'énergie électromagnétique $u_{em}(r, t)$ pour $\frac{\partial r}{c} \ll 1$. Quelle approximation est-il légitime de faire dans l'expression de $u_{em}(r, t)$, selon qu'il s'agit d'un condensateur ou d'un solénoïde ? En comparant les expressions obtenues au cas de la densité d'énergie d'une onde électromagnétique dans le vide progressif plane, harmonique de pulsation ω , lequel des deux systèmes, parmi le condensateur et le solénoïde, qualifiez-vous de système à dominante électrique / magnétique ?
4. Calculer le vecteur de Poynting $\Pi(r, t)$ dans le condensateur et dans le solénoïde, toujours pour $\frac{\partial r}{c} \ll 1$.
5. Effectuer un bilan énergétique global sur la zone d'espace correspondant à l'intérieur du condensateur d'une part, du solénoïde d'autre part. Commenter.

IV. L'Approximation des Régimes Quasi-Stationnaires : premier contact

1. Dans l'hypothèse des régimes lentement variables énoncée et étudiée ci-dessus ($\frac{\partial r}{c} \ll 1$), déduire de ce qui précède que l'équation de Maxwell-Faraday pour un système « à dominante électrique » s'écrit de manière approchée sous la forme : $\nabla \times \underline{E} = \vec{0}$. Que peut-on dire de l'équation de Maxwell-Ampère ?
2. De même, pour un système « à dominante magnétique », donner l'expression approchée des équations de Maxwell-Faraday et Maxwell-Ampère en régime lentement variable. Commenter.

3. Peut-on définir sans ambiguïté « l'Approximation des Régimes Quasi-Stationnaires » et formuler les équations de Maxwell de manière unique dans le cadre de cette approximation ?

V. Potentiels retardés. Définition de l'ARQS.

Nous nous proposons ici de donner la définition générale de l'ARQS avant d'entamer l'existence de deux limites « électrique » et « magnétique » de cette approximation, limites entrevues précédemment.

Soit une distribution de charges et de courants $[\rho, j]$ de volume fini \mathcal{V} . Cette distribution-source crée dans tout l'espace un champ électromagnétique $[\vec{E}, \vec{B}]$ régi par les équations de Maxwell.

- Pourquoi peut-on définir un potentiel vecteur \vec{A} et un potentiel scalaire V (formant le couple $[V, \vec{A}]$) dont dérive le champ électromagnétique $[\vec{E}, \vec{B}]$? Donner l'expression de $[\vec{E}, \vec{B}]$ en fonction de $[V, \vec{A}]$.
- Pourquoi le couple $[V, \vec{A}]$ n'est-il pas défini de manière unique ? On utilise alors cette indétermination et on choisit d'imposer au couple $[V, \vec{A}]$ la condition de jauge de Lorentz. Donner la relation liant \vec{A} et V correspondant à la jauge de Lorentz.
- Démontrer, en jauge de Lorentz, les équations de propagation des potentiels V et \vec{A} . Leur solution dite « des potentiels retardés » s'écrit :

$$\begin{cases} V(M, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint_V \frac{\rho(P, t - \frac{PM}{c})}{PM} d^3P \\ \vec{A}(M, t) = \frac{\vec{A}_0}{4\pi} \iiint_V \frac{\vec{j}(P, t - \frac{PM}{c})}{PM} d^3P \end{cases}, \text{ où } M \text{ est un point où l'on évalue les potentiels et } P \text{ désigne un point courant de la distribution-source de volume } \mathcal{V}.$$

- Soit τ le temps caractéristique d'évolution des sources $[\rho, j]$, et soit L l'ordre de grandeur caractéristique de la distance PM . On construit alors le nombre sans dimension $\alpha = \frac{L}{c\tau}$. Quel est le sens physique et la dimension de la grandeur $\frac{L}{c\tau}$?

Par définition, l'ARQS consiste à supposer $\alpha \ll 1$. Est-ce le cas dans un montage d'électricité ou d'électronique usuel ? Dans le cas du transport de courant par ligne à haute tension ? Dans le cas du transport d'un signal TV dans un câble d'antenne à une fréquence de 500MHz par exemple ? Dans le cas du domaine de l'optique visible ?

5. Donner l'expression approximative des potentiels $[V, \vec{A}]$ dans l'ARQS. En déduire les équations locales « de Poisson » liant les sources $[\rho, \vec{j}]$ aux potentiels $[V, \vec{A}]$.

VI. Les deux limites de l'ARQS.

Nous venons de définir l'ARQS par la condition : $\alpha \ll 1$, avec $\alpha = \frac{L}{ct}$, L désignant la distance typique entre le point de mesure et la distribution-source, et c le temps caractéristique d'évolution des sources $[\rho, \vec{j}]$.

Cependant, nous avons constaté sur l'exemple du condensateur plan et du solénoïde en régime sinusoidal que l'ARQS ne se manifeste pas de la même manière selon que le système est à dominante électrique ou magnétique. Nous allons ici mettre en évidence de manière générale l'existence de deux limites « électrique » et « magnétique » de cette approximation.

Nous noterons dans toute cette partie β , j , \vec{E} , \vec{B} , V et \vec{A} les ordres de grandeur respectifs de $|\rho|$, $|\vec{j}|$, $|\vec{E}|$, $|\vec{B}|$, $|V|$ et $|\vec{A}|$.

Soit $d \leq L$, la distance typique sur laquelle varient les champs $[\vec{E}, \vec{B}]$ et les potentiels $[V, \vec{A}]$.

Outre le nombre sans dimension α déjà introduit, nous définissons un autre nombre sans dimension : $\beta = \frac{L}{cd}$.

1. Montrer que β est bien sans dimension. Donner l'ordre de grandeur de \tilde{V} et \tilde{A} en fonction notamment de β , j , V (volume de la distribution-source) et L . En déduire l'expression du rapport $\frac{\tilde{A}}{\tilde{V}}$ en fonction de β .

1. Régime quasi-stationnaire électrique.

Considérons une situation quasi-stationnaire ($\alpha \ll 1$) où l'effet des charges est beaucoup plus important que celui des courants ($\beta \ll 1$).

- a. Comparer en ordre de grandeur $-\nabla \cdot \vec{A}$ et $-\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$. En déduire l'expression approchée du champ électrique \vec{E} ainsi que la forme approchée que prend l'équation de Maxwell-Faraday sous ces hypothèses. Commenter.

- b. Que peut-on dire de l'équation de Maxwell-Ampère ?
- c. Évaluer le rapport $\frac{\tilde{B}}{\tilde{E}}$ et dire pourquoi cette situation est qualifiée de limite « électrique ».
- d. Peut-on simplifier l'écriture de la condition de jauge de Lorentz dans cette limite électrique de l'ARQS ? Si oui comment ?

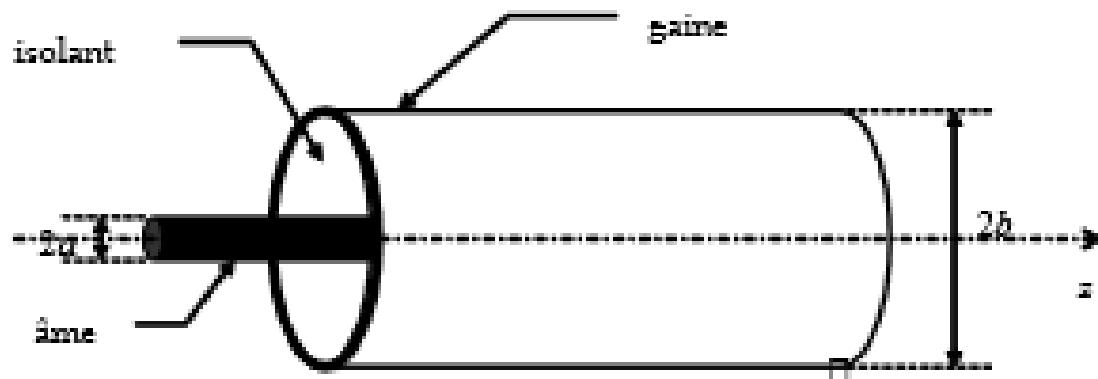
- a. Peut-on simplifier l'équation locale de conservation de la charge dans cette limite électrique de l'ARQS, et comment ? Commenter.
3. En supposant seulement que la condition $\alpha \ll 1$ est remplie, montrer que :
- $$\vec{\text{rot}} \vec{E} \approx \mu_0 \vec{j} - \frac{1}{c^2} \vec{\text{grad}} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right).$$
4. *Régime quasi-stationnaire magnétique.*
- Considérons maintenant une situation quasi-stationnaire ($\alpha \ll 1$) où l'effet des charges est beaucoup plus faible que celui des courants ($\beta \gg 1$).
- a. Comparer en ordre de grandeur $-\frac{1}{c^2} \vec{\text{grad}} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)$ et $\mu_0 \vec{j}$. En déduire la forme approchée que prend l'équation de Maxwell-Ampère sous ces hypothèses. Commenter.
- b. Que peut-on dire de l'équation de Maxwell-Faraday ? Comment s'exprime le champ \vec{E} en fonction des potentiels, sous ces hypothèses ?
- c. Évaluer le rapport $\frac{E}{B}$ et dire pourquoi cette situation est qualifiée de limite « magnétique ».
- d. Que peut-on dire de la condition de jeuge de Lorentz dans cette limite magnétique de l'ARQS ? Commenter.
- e. Que peut-on dire de l'équation locale de conservation de la charge dans cette limite magnétique de l'ARQS ? Commenter.
5. Laquelle de ces deux limites de l'ARQS est la plus fréquente expérimentalement et est la plus connue ? Pour quelle raison fondamentale ?

Deuxième Partie

Propagation guidée dans un câble coaxial

L'objet de cette Deuxième Partie est l'étude théorique et expérimentale des phénomènes de propagation dans un câble coaxial. Celui-ci est constitué de deux cylindres conducteurs coaxiaux de sections circulaires, de rayons respectifs a et b ($a < b$) de très grande longueur, séparés par un isolant. Le cylindre central (α l'axe z) est plein tandis que le cylindre extérieur (β la gaine z) est creux (figure 2) :

Figure 2



Les dimensions du câble sont les suivantes : $a = 0,43$ mm et $b = 1,47$ mm.

L'isolant est un milieu diélectrique non magnétique de permittivité diélectrique relative constante $\epsilon_r = 2,25$. On travaille en coordonnées cylindriques (r, θ, z) d'axe Oz , Oz étant l'axe du câble coaxial.

Après un rappel de quelquesunes des propriétés de propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu diélectrique (partie A), nous chercherons un modèle électromagnétique simple permettant de rendre compte des phénomènes de propagation observés jusqu'à des fréquences de l'ordre de quelques dizaines de MHz (partie B) dans le câble coaxial. Ce modèle est fondé sur une hypothèse particulière relative à la structure du champ électromagnétique $[\vec{E}, \vec{B}]$ se propageant dans l'isolant occupant l'espace interconducteurs. Son étude fait l'objet de la partie B.

A. Précambule : Propagation d'une onde électromagnétique dans un diélectrique infini

On s'intéresse dans cette partie A. au champ électromagnétique à l'intérieur d'un diélectrique infini.

1. Rappeler les quatre équations de Maxwell reliant \vec{E} , \vec{D} et \vec{B} aux densités de charge libres ρ_{li} et de courant libre \vec{j}_{li} dans le diélectrique, \vec{D} étant le vecteur déplacement électrique dans le milieu.

2. Le milieu diélectrique est supposé parfait, linéaire, homogène et isotrope, de permittivité diélectrique relative ϵ_r , indépendante de la fréquence. Ecrire la relation reliant \vec{E} et \vec{D} . En déduire l'écriture des quatre équations de Maxwell impliquant \vec{E} et \vec{B} uniquement (sans faire intervenir \vec{D}). Quoq dorment-elles en absence de charges et de courants libres?

3. Montrer que des ondes planes de la forme $\begin{cases} \vec{E} = \vec{E}_0 \exp i(\omega t - k_z z) \\ \vec{B} = \vec{B}_0 \exp i(\omega t - k_z z) \end{cases}$ peuvent se propager dans ce type de milieu. $\vec{k} = k \vec{a}_z$ est le vecteur d'onde dont on déterminera le module k . Caractériser la structure de ces ondes planes.

B. Modèle TEM d'un câble coaxial : étude théorique et expérimentale

On aborde maintenant l'étude de la propagation le long du câble coaxial. On suppose ici que le champ électromagnétique dans le milieu isolant occupant l'espace interconducteurs est de la forme $\begin{cases} \vec{E} = E_0(r, z) \exp i(\omega t - k_z z) \\ \vec{B} = B_0(r, z) \exp i(\omega t - k_z z) \end{cases}$.

Cela revient à considérer une solution particulière des équations de Maxwell, dite « mode Transverse Électrique et Magnétique » se propageant suivant l'axe Oz avec un vecteur d'onde $\vec{k} = k \vec{a}_z$.

I. Etude du mode TEM dans le cas d'un câble idéal

On suppose au contraire dans les seules parties I, II et III que les conducteurs sont parfaits.

1. En quoi consiste le modèle du conducteur parfait ? Qu'est-ce que cela implique relativement aux charges et aux courants ?
 Les fonctions $E_0(r, z)$ et $B_0(r, z)$ doivent-elles satisfaire des conditions aux limites particulières au $r = a$ et $r = b$? On justifiera la réponse.
 Justifier que, moyennant l'hypothèse des conducteurs parfaits, les deux fonctions $E_0(r, z)$ et $B_0(r, z)$ soient en fait indépendantes de la variable z .

Le champ électromagnétique complexe dans le milieu isolant entre les deux conducteurs s'écrit alors :

$$\begin{cases} \vec{E} = E_0(r) \exp i(\omega t - k_z z) \\ \vec{B} = B_0(r) \exp i(\omega t - k_z z) \end{cases}$$

$E_0(r)$ et $B_0(r)$ sont supposés réels.

2. Pourquoi cette solution particulière est-elle nommée « mode Transverse Électrique et Magnétique » ? Donner la relation de structure liant le champ magnétique \vec{B} et le champ électrique \vec{E} ? Commenter.

3. En utilisant l'équation de Maxwell adéquate, montrer que $E_0(r) = E_0 \frac{a}{r}$, où E_0 est l'amplitude du champ électrique en $r = a$. En déduire l'expression de $E_0(r)$.
4. Calculer la vitesse de phase v_p de cette onde en fonction notamment de la permittivité relative ϵ_r du milieu. Y a-t-il dispersion ?
5. Calculer le vecteur de Poynting et la densité volumique d'énergie instantanée dans le diélectrique. En déduire la vitesse de propagation de l'énergie.
6. Calculer la puissance moyenne se propageant le long du câble.

II. Grandeurs électromagnétiques caractéristiques du câble ideal dans le mode TEM.

On se propose de montrer ici que le câble coaxial ideal utilisé dans son mode TEM peut être modélisé de manière simple en définissant un certain nombre de grandeurs électromagnétiques.

1. En intégrant l'équation de Maxwell-Ampère le long d'un contour judicieuxsement choisi, montrer que l'âme est parcourue par un courant d'intensité complexe $J(z,t)$ que l'on exprimera. Calculer l'intensité complexe du courant parcourant la gaine. Commenter le résultat obtenu.
2. A z et t fixes, on définit la tension (complexe) $U(z,t)$ entre l'âme et la gaine par la relation : $U(z,t) = - \int_{\text{âme}}^z \vec{E}(r,z,t) dr$, où l'on fait circuler le champ électrique (complexe) le long d'une courbe contenue dans le plan de cote z fixe. Montrer que $U(z,t)$ est indépendante du chemin d'intégration choisi et la calculer. Pour autant, peut-on dire que le champ électrique \vec{E} dérive d'un potentiel scalaire $V(r,z,t)$? On motivera la réponse.
3. Calculer le rapport $Z_0 = \frac{U(z,t)}{J(z,t)}$. Que remarque-t-on ? Effectuer l'application numérique. Comment appelle-t-on cette grandeur ? Pouvez-vous citer d'autres exemples en physique ondulatoire où ce type de grandeur apparaît ?
4. Considérons maintenant une portion de câble comprise entre les notes z et $z + dz$. On choisit dz suffisamment petit pour pouvoir considérer que la portion de longueur dz est localement dans l'ARQS. Peut-on parler ici de limite électrique ou magnétique de l'ARQS ? On justifiera la réponse.
5. Calculer l'énergie magnétique $dU_{mag}(z,t)$ contenue dans la portion de câble de longueur dz . En déduire une définition et l'expression de l'inductance propre linéaire Λ du câble. Application numérique.

6. De même, calculer l'énergie $dU_{\text{ext}}(z, t)$ contenue dans le champ électrique régnant l'isolant de la portion de câble. En déduire une définition et l'expression de la capacité linéique Γ du câble. Application numérique.

7. Exprimer Z_c en fonction de Λ et Γ .

III. Modèle electrocinétique à constantes réparties et aspects expérimentaux.

1. Proposer un schéma electrocinétique équivalent à la portion de câble comprise entre les abscisses z et $z + \Delta z$ considérée dans la partie II. On fera apparaître sur le schéma les grandeurs : $U(z, t)$, $U(z + \Delta z, t)$, $J(z, t)$ et $J(z + \Delta z, t)$, et on exprimera les dipôles électrocinétiques intervenant dans la modélisation en fonction de Λ et Γ .

2. Ecrire les deux équations aux dérivées partielles couplant les variations spatiales et temporelles de $U(z, t)$ et $J(z, t)$. En déduire l'équation de propagation régressant $U(z, t)$ et $J(z, t)$. Donner l'expression et la valeur numérique de la vitesse v des ondes de tension et de courant ? Commenter.

3. *Propagation d'une impulsion de tension le long du câble :*

On connecte le câble coaxial en $z = 0$ à un générateur d'impulsions dont l'impédance interne est résistive et vaut : $R_i = 50 \Omega$. On dispose d'un potentiomètre de résistance variable de valeur R_e que l'on connecte à l'autre extrémité du câble en $z = L$ ($L = 100 \text{ m}$).

- a) Ecrire la condition aux limites en $z = L$. Calculer le coefficient de réflexion en $z = L$ pour l'onde de tension en fonction de Z_c et R_e .
- b) Quel est l'intérêt d'utiliser un générateur dont l'impédance interne vaut $R_i = 50 \Omega$?
- c) On observe la tension en $z = 0$ au moyen d'un oscilloscope. On suppose les impulsions périodiques de période $T = 5 \mu\text{s}$ et de durée $\tau \ll \frac{2L}{v} < T$. Qu'observe-t-on à l'écran dans les trois cas suivants :

 - (i) $R_e = 50 \Omega$;
 - (ii) l'extrémité $z = L$ du câble est en circuit ouvert ;
 - (iii) on court-circuite l'extrémité $z = L$ du câble.

On fera un schéma correspondant à chaque cas.

- d) On se place dans le cas (ii) précédent et on mesure un intervalle de temps $\Delta t = 1025 \text{ ns}$ entre le premier pic et le second pic appartenant au même « train » d'impulsions. En déduire la valeur expérimentale de v . Comparer à la valeur prévue par la théorie.

4. Ondes stationnaires sinusoidales.

On alimente maintenant le câble en $z = 0$ par un générateur de signaux sinusoidaux dont l'impédance interne vaut toujours $R_i = 50 \Omega$. On considérera ici que l'extrémité $z = L$ du câble est soit en circuit ouvert, soit en court-circuit.

a) Circuit ouvert

Le câble étant en circuit ouvert en $z = L$, montrer que l'onde de tension est de la forme : $U(z, t) = V_0 \cos(k(z - L)) \cos(\omega t - kL)$. Donner l'expression de l'onde de courant $I(z, t)$. Commenter ce résultat.

On fait varier la fréquence de la source et on observe la tension en $z = 0$ à l'aide d'un oscilloscope. On constate alors que l'amplitude de celle-ci est maximale aux fréquences suivantes :

Fréquence f (MHz)	0,94	1,93	2,83	3,91	4,82	5,84	6,82
---------------------	------	------	------	------	------	------	------

Interpréter qualitativement et quantitativement ces observations.

b) Court-circuit

Le câble est maintenant court-circuité en $z = L$. Donner l'expression de l'onde de tension $U(z, t)$ et de l'onde de courant $I(z, t)$.

On procède comme précédemment, et on observe des maxima d'amplitude en $z = 0$ aux fréquences suivantes :

Fréquence f (MHz)	0,55	1,44	2,44	3,58	4,36	5,53	6,30
---------------------	------	------	------	------	------	------	------

Interpréter qualitativement et quantitativement ces observations.

- c) A partir des mesures effectuées ci-dessus, pourrez-vous proposer une méthode de mesure de la célérité v des ondes dans le câble ? Application numérique.

IV. Pertes dues aux conducteurs.

On se propose ici de prendre en compte l'assortissement des ondes se propageant le long du câble du fait que les conducteurs ne sont pas idéaux : en effet, la conductivité n'étant pas infinie, le champ électromagnétique pénètre dans les conducteurs et les courants ne sont pas superficiels, donnant lieu à une dissipation d'énergie par effet Joule.

1. Effet de peau dans les métaux

Rappeler qualitativement les phénomènes physiques qui ont lieu quand une onde électromagnétique arrive sur une surface métallique. Comment varie l'amplitude d'une onde se propageant dans un métal (on n'effectuera aucun calcul) ? Qu'est-ce que l'effet de peau ? Comment varie l'épaisseur caractéristique δ de cet effet en fonction de σ , conductivité du métal et de ω , pulsation de l'onde ?

2. Distribution du courant dans un fil conducteur cylindrique

Afin de quantifier les pertes par effet Joule dans le câble coaxial, on commence par s'intéresser à la répartition de la densité de courant et du champ électrique dans un simple fil conducteur plein et cylindrique, ayant une conductivité σ , un rayon a et une grande longueur. Le fil transporte (dans l'ARQS) un courant d'intensité complexe :

$j(t) = J_0 \exp(i\omega t)$. On cherche à déterminer $\bar{E}(r,t) = E(r)\exp(i\omega t)\bar{e}_z$ et $\bar{j}(r,t) = j(r)\exp(i\omega t)\bar{e}_z$ à l'intérieur du fil.

- On donne la conductivité du cuivre : $\sigma = 5,9 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. Quelle approximation peut-on faire concernant la densité de courant de déplacement et la densité de courant de conduction dans le métal ? Jusqu'à quelle fréquence cette approximation est-elle justifiée ? Commenter. Dorénavant, on suppose cette approximation valable.
- Montrer que $E(r)$ est régi par l'équation aux dérivées partielles : $\frac{d^2 E}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dE}{dr} = i\mu_0 \sigma \omega E(r)$.
- On suppose que dans le cuivre et aux fréquences de travail (~ 10 MHz) $\beta \ll \omega$. Quelle nouvelle approximation peut-on raisonnablement faire dans l'équation précédente ? En déduire que le champ électrique s'écrit, dans le conducteur : $\bar{E}(r,t) \approx \frac{1+i}{2\pi\mu_0\sigma} J_0 \exp\left(-\frac{\omega-r}{\beta}\right) \exp\left[i\left(\omega - \frac{\omega-r}{\beta}\right)\right] \bar{e}_z$, où l'expression de β est à déterminer.
- Calculer numériquement β . L'hypothèse précédente est-elle justifiée ?
- Calculer la puissance moyenne dissipée par le champ aux charges de la portion située entre les abscisses z et $z + dz$ du conducteur. En déduire que la résistance linéique de celui-ci s'écrit : $\rho_z = \frac{1}{\sigma^2 \mu_0 \beta}$. Commenter ce résultat. Comment varie la résistance linéique ρ_z en fonction de la fréquence ?

3. Bilan énergétique sur une portion de câble coaxial

On souhaite transposer les résultats obtenus ci-dessus sur le fil conducteur simple au cas de l'âme du câble coaxial utilisé dans son mode TEM ainsi que sa gaine supposée épaisse, afin de compléter le modèle électrocinétique élaboré au III.

- Dans le mode TEM, l'onde se propageant dans l'isolant est transverse électrique, tandis qu'on a vu ci-dessus que la présence de courants circulent selon \bar{e}_z implique l'existence d'une composante E_z du champ électrique dans le conducteur. Comparer numériquement l'amplitude maximale du champ électrique dans le conducteur et l'amplitude maximale E_z du champ électrique de l'onde se propageant le long du câble. Commenter.

Pour tenir compte de la dissipation dans l'âme et la gaine, on suppose maintenant que l'onde de courant se propageant dans l'âme est de la forme : $J(z,t) = J_0(z) \exp[i(\omega t - kz)]$, où $J_0(z)$ est une fonction réelle positive décroissante. On suppose tous les résultats montrés au (I) transposables.

- b) Montrer que la puissance moyenne ($\langle dP \rangle$) dissipée par effet Joule dans le tronçon de câble compris entre les abscisses z et $z + dz$ s'écrit : $\langle dP \rangle = \frac{1}{2} I_0^2(z) dz \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right)$. Que vaut la résistance ρ par unité de longueur de câble ?

- c) Effectuer un bilan énergétique sur le tronçon $[z, z + dz]$ et montrer que la fonction

$$I_0(z) \text{ vérifie l'équation différentielle } \frac{dI_0}{dz} + \frac{1}{\delta} I_0(z) = 0 \text{ où } \delta = \frac{2\pi\delta}{a\sqrt{a^2 + b^2}} \ln\left(\frac{b}{a}\right)$$

cette grandeur. Comment varie δ avec la fréquence ? Existe-t-il une valeur du rapport $\frac{b}{a}$ qui maximise δ à fréquence donnée ? Commenter en lien avec les données numériques du problème. Calculer δ numériquement pour $f = 1 \text{ MHz}$ et $f = 100 \text{ MHz}$.

4. Modèle electrocinétique avec pertes

- a) Proposer une modification du schéma electrocinétique élaboré au (III.1), incluant la résistance linéique ρ du câble. Donner l'équation de propagation vérifiée par l'onde de tension $U(z,t)$ et l'onde de courant $I(z,t)$. On fera apparaître la célérité v introduite au (III.2) et le coefficient $D = \frac{1}{\rho L}$ que l'on interprétera.

- b) Donner la relation de dispersion des ondes progressives harmoniques de la forme $A \cos[\phi(m - kz)]$. On fera apparaître le rapport $\frac{\rho}{Lm}$ que l'on exprimera en fonction de β , a et b . Le calculer numériquement pour $f = 1 \text{ MHz}$, $f = 10 \text{ MHz}$ et $f = 100 \text{ MHz}$.

- c) Jusqu'à quel ordre faut-il pousser le développement en puissances de $\frac{\rho}{Lm}$ pour voir apparaître un comportement dispersif ? Calculer la vitesse de phase v_ϕ et la vitesse de groupe v_g . Conclusion ?

- d) Qu'en est-il de l'absorption ? Comparer aux résultats obtenus au (B. IV. 3. a).

- e) Le câble étant formé sur une résistance de 50Ω , voici les coefficients d'atténuation $\alpha = \exp\left(-\frac{L}{z}\right)$ mesurés sur un câble de 100 m de long pour des fréquences variant de 1 MHz à 10 MHz.

f (MHz)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
α	0,81	0,75	0,70	0,66	0,63	0,61	0,58	0,56	0,54	0,52

Mettre en évidence graphiquement la loi expérimentale donnant le coefficient $\frac{L}{z}$ en fonction de la fréquence. Commenter.

TD - CHIMIE DES SOLUTIONS

1 Solubilité d'une solution d'iodure de plomb (*)

- La conductivité d'une solution saturée d'iodure de plomb $\text{Pb}(\text{I})_2$ à 20K est $\sigma = 28 \text{ mho}$.
- Calculer la solubilité de l'iodure de plomb $\text{Pb}(\text{I})_2$ dans l'eau.
 - Calculer le produit de solubilité de $\text{Pb}(\text{I})_2$ à 20K.
 - On dissout 0,10 g de $\text{Pb}(\text{I})_2$ dans 100 ml d'eau. Le produit solubilité obtenu dans l'eau finale ?
 - Quelle quantité d'iodure de potassium NaI faut-il ajouter pour que 99% de $\text{Pb}(\text{I})_2$ precipite?

Données (20K) : $\text{M}(\text{Pb}(\text{I})_2) = 462,0 \text{ g mol}^{-1}$; $\text{M}(\text{NaI}) = 160,2 \text{ g mol}^{-1}$
 Conductivité moléculaire ionique à dilution infinie : $\lambda_{\text{Pb}(\text{I})_2}^{\text{ionique}} = 24,2 \text{ mho}^2 \text{ mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{Na}^+}^{\text{ionique}} = 7,7 \text{ mho}^2 \text{ mol}^{-1}$

2 Détermination du pH de différentes solutions (*)

Déterminer la composition à l'équilibre et le pH des solutions suivantes :

- Solution de BaPO_4 (et des ions Na^+) à 0,01 mol.
 - Dans un litre de Vars à 20K, on introduit 0,15 mol de chlorure d'hydrogénium HCl , 0,10 mol d'acide sulfurique H_2SO_4 et 0,15 mol d'acétate de calcium CH_3COOCa .
 - Mélange de 50 ml d'acide acétique CH_3COOH (aq) à 0,01 mol.L⁻¹ et de 50 ml d'acide de sodium NaOAc à 0,01 mol.L⁻¹.
 - Mélange de 10 ml d'acide sulfurique H_2SO_4 (aq) à 0,10 mol.L⁻¹ et de 60 ml de nitrate de sodium NaNO_3 à 0,01 mol.L⁻¹.
- Données (20K) : $\text{pK}(\text{H}_2\text{O}) = 13,7$; $\text{pK}(\text{HCl}) = 1,0$; $\text{pK}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,9$; $\text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,8$

3 Analyse d'un élément (*)

La teneur en azote dans l'azoture ionique concentré Hg_2N_2 se formalise dans l'eau par les relations $(\text{Hg}_2\text{N}_2)_x(\text{Hg}_2\text{N}_2)_y$. Afin de déterminer la composition moléculaire d'un élément (Hg_2N_2) on prépare une masse $m = 1,00 \text{ g}$ que l'on dissout dans un litre d'eau. On réalise alors une séparation en plusieurs fractions en fonction de la densité, le troupeau de précipité qui apparaît au bout de 10 minutes est dissous dans 10 ml de dilution, le troupeau de précipité qui apparaît au bout de 20 minutes est dissous dans 20 ml de dilution, le troupeau de précipité qui apparaît au bout de 30 minutes est dissous dans 30 ml de dilution. On titre 100 ml de cette solution par de la soude de concentration $c_0 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient l'évolution du pH en fonction du volume V de soude versé. On obtient la courbe représentée ci-après.

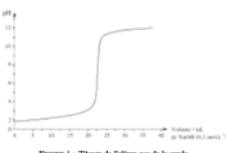


FIGURE 1 - Titrage de l'azoture par la soude

- Déterminer le volume V_{eq} de soude versé à l'équivalence. Quelle est l'espèce souffrante majoritaire en solution pour $V = V_{\text{eq}}$?
- Représenter les (ou) réaction(s) chimique(s) associée(s) au titrage pour $0 < V < V_{\text{eq}}$.
- Célébrez la concentration c' de la solution d'azoture en équation.

4. On effectue une quantité de volume de troupeau de soude Na_2 et d'acide sulfurique H_2SO_4 équivalente dans la masse et d'après ce tableau. Calculer la fraction moléculaire de troupeau de soude et d'acide sulfurique dans cet élément.

Données (20K) : Masses équivalentes molaires (g.mol⁻¹) : 1,0 (H), 16,0 (O), 32,0 (S).

Acide sulfurique : pression acidité forte et $\text{pK}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,9$.

4 Titrage de l'éthylène diamine (*)

Une solution de 10,0 ml d'éthylène diamine. On titre un volume $V_0 = 10,0 \text{ ml}$ d'une solution d'hydrogénium H_2O_2 (aq) jusqu'à ce que l'indicateur d'acidité hydrogénium Hg_2N_2 soit ajouté à 0,10 mol.L⁻¹. On note V le volume d'acide chlorhydrique versé. On note le résultat de dosage par pH-métrique et on obtient la courbe de titrage suivante :



FIGURE 2 - Titrage de l'éthylène diamine par l'acide chlorhydrique

5 Acide malique et fumurique (***)

Une solution de 10,0 ml d'acide malique $\text{FH}_2(\text{O})_2$ ($\text{pK}_{\text{H}_2} = \text{pK}_{\text{H}_1} = 1,0$) et d'acide fumurique $\text{FH}_2(\text{O})_2$ ($\text{pK}_{\text{H}_2} = 2,0$) sont dissociés dans l'eau. Ces deux acides sont dissociés quasi entièrement dans l'eau.

1. Justifier l'existence de deux sortes de pH. Quelques commentez l'expliquer.

- Représenter les équations des réactions de dosage concernant chaque partie de la courbe.
- Déterminer la concentration c_0 en chlorhydrate de la solution à doser.
- Retrouver les valeurs des pKa des couples acido-basiques qui interviennent dans ce titrage.

5. Acide malique et fumurique (***)

Une solution de 10,0 ml d'acide malique $\text{FH}_2(\text{O})_2$ ($\text{pK}_{\text{H}_2} = \text{pK}_{\text{H}_1} = 1,0$) et d'acide fumurique $\text{FH}_2(\text{O})_2$ ($\text{pK}_{\text{H}_2} = 2,0$) sont dissociés dans l'eau.

de dissociation : $c_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour le deuxième titrage, le volume de la première dose était $V_0 = 20,0 \text{ ml}$. Les deux courbes obtenues ont été obtenues sous entièrement, elles ont été superposées. D'après l'ordre des vautours, c_0 , c_1 et les pKa.

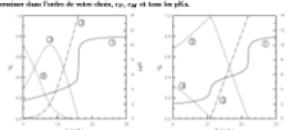


FIGURE 3 - Titrage pH-métrique des acides malique et fumurique et courbes de distribution.

6 Influence du pH sur la complexation (**)

On prend 1,00 L de solution aqueuse en dissolvant $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de nitrate de mercure (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ et 1,00 mol d'ammonium NH_4^+ .

- Calculer les concentrations de toutes les espèces présentes en solution. Calculer le pH de la solution.
- On ajoute à cette solution, sans dilution, une quantité n d'acide chlorhydrique HCl . Décrire les phénomènes observés.
- Démontrer si tel que $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = [\text{Hg}(\text{NH}_3)\text{H}_2^{+}]$.
- Démontrer le caractère acide du pH.

Données (20K) : $\text{pK}(\text{NH}_3^+/ \text{NH}_2) = 9,2$; $\log K_1 = 18$; $\log K_2 = 20$.

2

7 Complexé cuivre (II) - ammoniac (*)

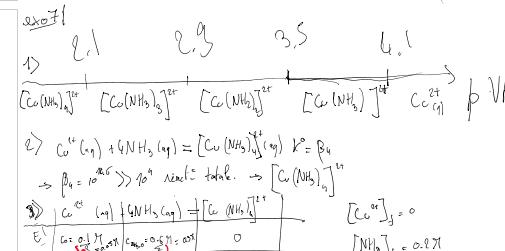
Une solution de Cu^{2+} dissous en solution avec l'ammoniac: NH₃ présente plusieurs formes : $[\text{NH}_3]^{2+}$, $[\text{NH}_3]^+$, $[\text{NH}_3]$ et $[\text{NH}_3]^-$ tel que $\log K_1 = 4,1$; $\log K_2 = 7,6$; $\log K_3 = 10,5$; $\log K_4 = 12,6$.

- Placer une ou plusieurs de ces formes de dissolution de préférence des espèces contenues dans l'eau (II).
- On solvate 10,0 ml de solution de cuivre (II) Cu^{2+} à 0,01 mol.L⁻¹ et 10,0 ml d'ammonium à 0,01 mol.L⁻¹. Retirer la solution de complexe formé.
- Démontrer, en considérant qu'il se forme une complexe, les concentrations en ce complexe.
- Calculer alors le pH de la solution obtenue : $\text{pK}(\text{NH}_3^+/ \text{NH}_2) = 9,2$

8 Titrage d'un mélange acide nitrique - nitrate de cuivre (II) (*)

On réalise le titrage pH-métrique d'un mélange de deux solutions d'acide nitrique HNO_3 (aq),稀释, et de nitrate de cuivre (II) Cu^{2+} (aq), pour laquelle la concentration en NO_3^- est $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le courbe de titrage est visualisé ci-après.



$$\log \beta_1 = \text{pK}_{\text{H}_1} = 4,1$$

$$\log \beta_2 = \text{pK}_{\text{H}_2} + \log \beta_1 = 7,6 \Rightarrow \text{pK}_{\text{H}_2} = 3,6 \Rightarrow \text{pH}_2 = 3,6$$

$$\log \beta_3 = \text{pK}_{\text{H}_3} + \dots = 10,5 \Rightarrow \text{pH}_3 = 3,5$$

$$K_2 = 7.6 - 4.1 = 3.5$$

$$K_{d_2} = 10.5 - 7.6 = 2.9$$

4. Calculer alors le pK_a de la solution obtenue : $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9.2$

8. Tirage d'un mélange acide nitrique - nitrate de cuivre (II) (*)

On réalise le tirage d' pH initial de 30.0 ml d'une solution d'acide nitrique (HNO_3)稀释 et de nitrate de cuivre (II) (Cu^{2+}) 2.00 M par de la soude (Na^+ , OH^-) à la concentration $c = 0.10 \text{ mol/L}$. La courbe de tirage est visualisée ci-après.

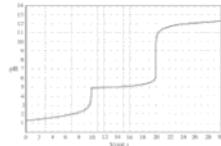


Figure 4 - Tirage d' pH initial d'un mélange acide nitrique - nitrate de cuivre (II).

- Il faut analyser la solution, toutes les réactions bilans des deux réactions qui ont lieu au cours du tirage et calculer leur constante d'équilibre.
- Quel est l'ordre de réaction des deux réactions précédentes? Justifier.

- À partir d'une lecture graphique des volumes équivalents, calculer la concentration c_1 de la soude utilisée en acide nitrique et calculer la concentration c_2 de la solution initiale en ion cuivre(II).

- Justifier par le choix d'un point judicieux de la courbe, la valeur du produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2(s)$.

Données : $K_{\text{sp}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 10^{-29}$; $K_{\text{a}} = 10^{-5.1}$

3

9. Carbonate de calcium dans les océans (**)

Les documents suivants répondent aux questions qui s'y rapportent.

Document 1 : *Carboneatation de l'océan (extrait de l'ouvrage "Leçons de géochimie marine" 1994)*

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est le minéral le plus abondant dans les océans comme la croix mais également le marteau. C'est le constituant principal des coquilles d'ostéennes marines, du corail et des escargots. Le carbonate de calcium est très largement dissous dans l'eau pure (de l'ordre de 15 à 30 mg.L⁻¹ à 25 °C sous conditions physico-chimiques favorables pour la dissolution). Pourtant, lorsque nous le dissolvons dans l'eau, entraîne une diminution du pH . Cette évolution du pH est critique pour les organismes marins et notamment les récifs coralliens. Elle contribue ainsi à une dégradation de tout un écosystème.

- Représenter l'équation de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau en utilisant dans cette question les propriétés basiques des ions carbonates. Exprimer alors la solubilité du carbonate de calcium et en déduire sa valeur à 25°C, exprimée en mol.L⁻¹. Commenter.
- Montrer qualitativement qu'une diminution du pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.

- Il est demandé comme dans cette question des propriétés basiques des ions carbonates, exprimer la solubilité du carbonate de calcium en fonction des concentrations des ions carbonates et de son équilibre.

- Il est supposé que le pH de l'eau de mer est de 8.2, après l'absorption de la réaction de dissolution du carbonate de calcium des coraux en présence de dioxyde de carbone.

Données (25°C) : Concentration de solubilité du carbonate de calcium : $K_{\text{sp}} = 10^{-8.4}$; $K_{\text{a}} = 10^{-14.3}$; $K_{\text{b}} = 10^{-5.1}$; $K_{\text{w}} = 10^{-14}$; $K_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-6.3}$; $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-6.3}$; $K_{\text{OH}} = 10^{-14.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-7.0}$; $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10^{-12.5}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_3^-} = 10^{-11.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_2^+} = 10^{-11.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_4^-} = 10^{-10.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_3^+} = 10^{-10.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_5^-} = 10^{-9.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_4^+} = 10^{-9.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_6^-} = 10^{-8.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_5^+} = 10^{-8.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_7^-} = 10^{-7.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_6^+} = 10^{-7.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_8^-} = 10^{-6.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_7^+} = 10^{-6.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_9^-} = 10^{-5.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_8^+} = 10^{-5.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{10}^-} = 10^{-4.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{11}^+} = 10^{-4.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{12}^-} = 10^{-3.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{13}^+} = 10^{-3.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{14}^-} = 10^{-2.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{15}^+} = 10^{-2.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{16}^-} = 10^{-1.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{17}^+} = 10^{-1.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{18}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{19}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{20}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{21}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{22}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{23}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{24}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{25}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{26}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{27}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{28}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{29}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{30}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{31}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{32}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{33}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{34}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{35}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{36}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{37}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{38}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{39}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{40}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{41}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{42}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{43}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{44}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{45}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{46}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{47}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{48}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{49}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{50}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{51}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{52}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{53}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{54}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{55}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{56}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{57}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{58}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{59}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{60}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{61}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{62}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{63}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{64}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{65}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{66}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{67}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{68}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{69}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{70}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{71}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{72}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{73}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{74}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{75}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{76}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{77}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{78}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{79}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{80}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{81}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{82}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{83}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{84}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{85}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{86}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{87}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{88}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{89}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{90}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{91}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{92}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{93}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{94}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{95}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{96}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{97}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{98}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{99}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{100}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{101}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{102}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{103}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{104}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{105}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{106}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{107}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{108}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{109}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{110}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{111}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{112}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{113}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{114}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{115}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{116}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{117}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{118}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{119}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{120}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{121}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{122}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{123}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{124}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{125}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{126}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{127}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{128}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{129}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{130}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{131}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{132}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{133}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{134}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{135}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{136}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{137}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{138}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{139}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{140}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{141}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{142}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{143}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{144}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{145}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{146}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{147}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{148}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{149}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{150}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{151}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{152}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{153}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{154}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{155}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{156}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{157}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{158}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{159}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{160}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{161}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{162}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{163}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{164}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{165}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{166}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{167}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{168}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{169}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{170}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{171}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{172}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{173}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{174}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{175}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{176}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{177}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{178}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{179}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{180}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{181}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{182}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{183}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{184}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{185}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{186}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{187}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{188}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{189}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{190}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{191}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{192}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{193}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{194}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{195}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{196}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{197}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{198}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{199}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{200}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{201}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{202}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{203}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{204}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{205}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{206}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{207}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{208}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{209}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{210}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{211}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{212}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{213}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{214}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{215}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{216}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{217}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{218}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{219}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{220}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{221}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{222}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{223}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{224}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{225}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{226}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{227}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{228}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{229}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{230}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{231}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{232}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{233}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{234}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{235}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{236}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{237}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{238}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{239}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{240}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{241}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{242}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{243}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{244}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{245}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{246}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{247}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{248}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{249}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{250}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{251}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{252}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{253}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{254}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{255}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{256}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{257}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{258}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{259}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{260}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{261}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{262}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{263}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{264}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{265}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{266}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{267}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{268}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{269}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{270}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{271}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{272}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{273}^+} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_2\text{O}_{274}^-} = 10^{-0.3}$; $K_{\text{H}_3\text{O}_{27$

$$Kd_3 = 10.5 - 7.6 = 2.9$$

$$f \leq 2.1$$

Orbitalaire

lundi 3 février 2025 15:54



TDchimie1

Iris MERCIER
ENS de Lyon
iris.mercier@ens-lyon.fr

TD révisions de chimie n°1

Exercice 1 :

Il y a quelques ans, l'oxygène (O_2) a joué un rôle important dans la catalyse actuelle et au fil des années il a été démontré que l'oxygène multiplie de type nitrite, nitrate et oxyde. Il y a toujours eu une certaine controverse sur ce sujet mais il semble que les deux dernières substances sont les plus probables, car elles sont toutes deux oxydantes et peuvent être utilisées pour augmenter la quantité d'oxygène dans l'eau.

Considérons maintenant que l'oxygène O_2 est converti en deux espèces et que leur concentration est à équale énergie.

Il y a deux types de catalyseur qui peuvent agir sur l'oxygène : un qui peut le modifier et l'autre qui ne pas le modifier.

Il existe deux types de catalyseur : l'un qui est stable et l'autre qui est instable ; l'un est stable et l'autre est instable.

Il existe deux types de catalyseur : l'un qui est stable et l'autre qui est instable.



Figure 1 - Fragmentation de l'oxygène

Il existe deux types de catalyseur : l'un qui est stable et l'autre qui est instable.

Il existe deux types de catalyseur : l'un qui est stable et l'autre qui est instable.

Il existe deux types de catalyseur : l'un qui est stable et l'autre qui est instable.

Il existe deux types de catalyseur : l'un qui est stable et l'autre qui est instable.

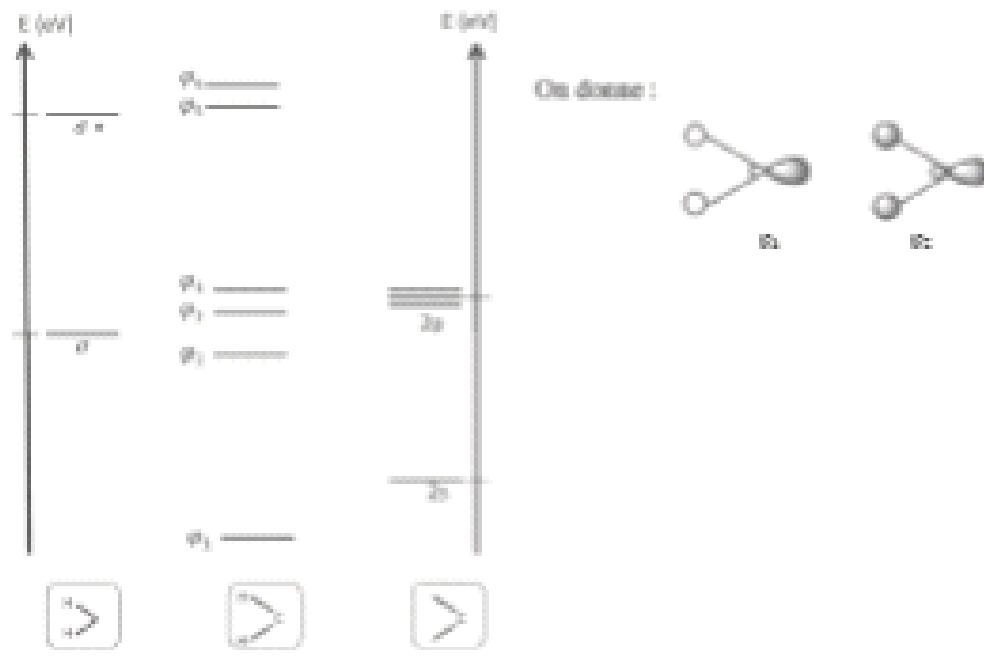


Figure 6 – Fragmentation du radical du benzene (C_6H_6)

III. Utiliser le principe de la sélectivité des réactions pour déterminer si le radical C₆H₅ est suffisamment diversifié.

3. Utiliser le principe de la sélectivité des réactions pour déterminer si le radical C₆H₅ est suffisamment diversifié. Il est difficile de faire une distinction entre les deux types de radical C₆H₅. Cependant il existe une différence entre les deux types de radical C₆H₅ : le radical C₆H₅ est moins sensible aux radicaux que le radical C₆H₆.

(a) On considère l'absorption du fragment pur carbonyle de l'acrylonitrile. (b) Ensuite, on utilise les mêmes étapes de séparation que pour l'absorption du radical C₆H₆. (c) Puisque l'absorption du fragment pur carbonyle n'a pas d'effet sur le radical C₆H₅, alors que l'absorption du fragment pur carbonyle a un effet sur le radical C₆H₆, alors que l'absorption du fragment pur carbonyle a un effet sur le radical C₆H₅.

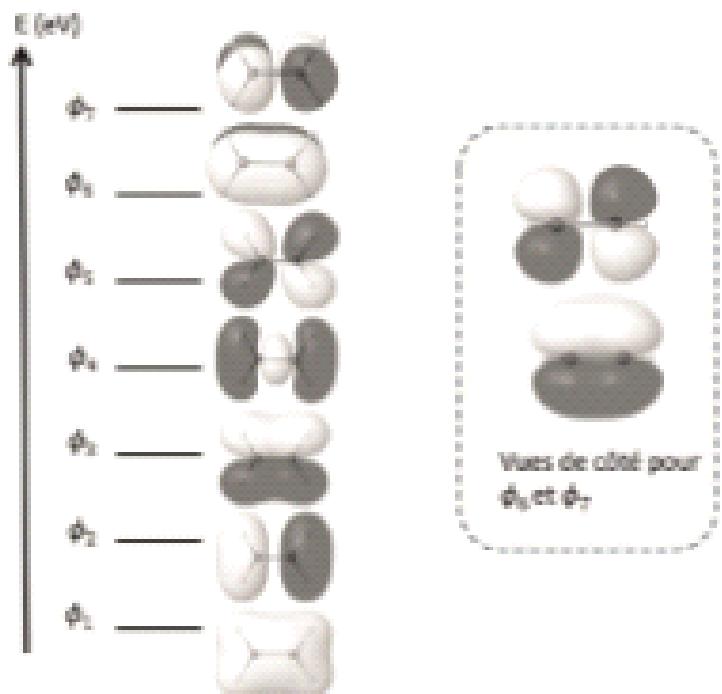


Figure 7 – Extrait du diagramme des OM de l'éthène.

31. Montrer que l'analyse des symétries des orbitales du fragment de CH_2 conduit à envisager plusieurs interactions à plus de deux orbitales.
32. Si on admet que le diagramme fourni en figure 7 est correctement décrit par des interactions à deux orbitales, identifier pour chaque OM ϕ_i de la figure, les orbitales dont elle est la combinaison. À chaque fois, indiquer si la combinaison a été faite en phase ou en opposition de phase.
33. Justifier l'appellation de système π attribué aux OM ϕ_6 et ϕ_7 .

Une étude théorique des interactions entre les composés à liaisons CC multiples avec l'or a pu montrer que le caractère covalent des liaisons impliquées était d'environ 40%. Celui-ci, d'après le modèle de Chatt-Dewar-Duncanson, provient de différentes contributions entre les orbitales frontalières de la liaison multiple et les orbitales d du métal.

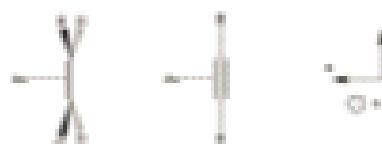


Figure 8 – Interaction des composés insaturés avec l'or

L'interaction entre l'os(I) et l'éthène est considérée dans un prochain temps.

34. Au regard de la configuration électronique de l'or (I), justifier qu'il n'est *a priori* pas possible d'envisager une interaction de donation entre les orbitales d de l'or et les orbitales frontalières d'un composé insaturé.

On donne les énergies des orbitales de Au^+ :

- 5d à -11,8 eV
- 5s à -0,5 eV.

Le très faible niveau énergétique de l'orbitale 5s de l'or entraîne une interaction entre l'orbitale d_{z²} et l'orbitale 5s de l'or. On parle d'*hybridation*. On suppose, dans un souci de simplification, que ces orbitales hybrides sont au même niveau d'énergie que la 5s de l'or.

35. La coordination simplifiée de l'éthène avec Au^+ selon le modèle de Chatt-Dewar-Duncanson peut être schématisée comme dans la figure 9 ci-dessous. Reproduire ce diagramme en indiquant les interactions entre OA/OM qui justifient, d'une part, l'interaction de donation de l'éthène vers l'or et, d'autre part, celle de rétrodonation de l'or vers l'éthène. Justifier avec le schéma des orbitales. Caractériser les interactions formées par les termes sigma ou pi.

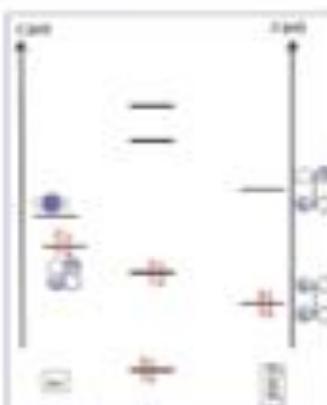


Figure 9 – Interaction des OM de Au^+ avec les OM de l'éthène

On donne, en figure 10, la forme des orbitales frontalières de l'éthyne obtenues à l'aide du logiciel Orbital.

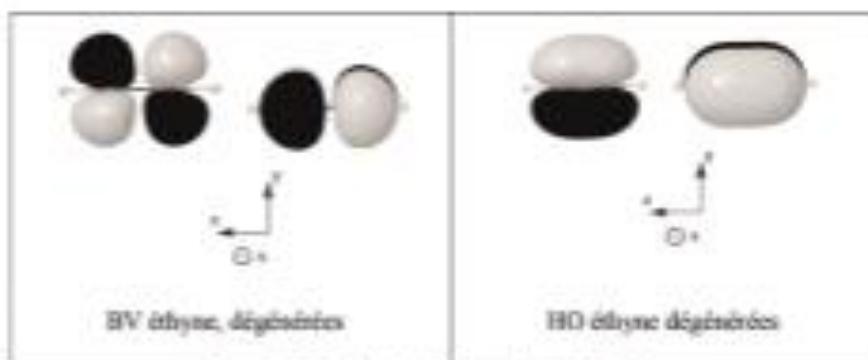


Figure 10 – Orbitales frontalières de l'éthyne

36. Indiquer, en justifiant, si des interactions supplémentaires apparaissent par rapport à l'exemple de l'éthène.

37. Indiquez, en justifiant, l'effet de l'interaction de donation et celui de la rédonation sur la force de la liaison CC multiple. Justifier alors la phrase suivante, issue du mémoire de thèse de S. Micallefex¹ : « La propriété de l'or la plus complète en catalyse à l'heure actuelle est sa forte capacité à activer des liaisons de type alcène, allène, mais surtout alcyne, rendant celles-ci réactives face à l'addition de nuclophiles variés. »

Données:

Caractères de quelques molécules alkeniques :

- Cétylène: $\delta(\text{C}) \approx -120,0 \text{ ppm}$
- Cétyne: $\delta(\text{C}) \approx 22,0 \text{ ppm} ; \delta(\text{H}) \approx -11,4 \text{ ppm}$

Masse atomique :

$$M_{\text{atm}} = 78$$

Exercice 2 :

Le complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ est un complexe octaédrique dont on peut construire le diagramme d'orbitales moléculaires en utilisant la méthode des fragments. La représentation des différentes orbitales de fragment tient compte du positionnement des ligands par rapport au système d'axes représenté sur la figure 11.



Figure 11 : Système d'axes utilisé pour la description des orbitales du complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

On peut envisager la fragmentation suivante :

- Premier fragment : l'ion central Pt^{2+} pour lequel on prendra en considération les orbitales des sous-couches $6s$, $6p$ et $5d$ représentées dans le tableau 4a.
- Second fragment : l'ensemble des 6 ligands Cl^- disposés aux sommets d'un octaèdre dont les orbitales sont représentées dans le tableau 4b.

$6s$	$6p_x$	$6p_y$	$6p_z$	
$5d_{xy}$	$5d_z^2$	$5d_{xz}$	$5d_{yz}$	$5d_{z^2}$

Tableau 4a : Représentation des orbitales du premier fragment

W_1	W_2	W_3	W_4	W_5	W_6

Tableau 4b : Représentation des orbitales du second fragment

53. Analyser les propriétés de symétrie des quinze orbitales de fragment par rapport aux plans de symétrie xOy , xOz et yOz en complétant le tableau 5 fourni en annexe, en fin d'énoncé. On notera S une orbite symétrique par rapport au plan de symétrie, A une orbite antisymétrique.

54. Parmi les quinze orbitales de fragment, six d'entre elles possèdent les mêmes propriétés de symétrie. Au sein de ce groupe de six orbitales, on peut montrer que les interactions se simplifient en trois interactions à deux orbitales. Représenter les interactions entre deux orbitales de fragment conduisant à des coefficients non nuls.

55. En dehors de ce groupe de six orbitales, d'autres interactions à deux orbitales sont envisageables entre le premier et le second fragment. Préciser le nom des deux orbitales de fragment conduisant également à des coefficients non nuls.

Le diagramme d'orbitales moléculaires OM du complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ est donné figure 12 en annexe, en fin d'énoncé.

56. Relier, sur le diagramme de la figure 11 chaque groupe d'orbitales moléculaires du complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ aux orbitales de fragment dont il est issu.

57. Donner le caractère liant, non liant, ou antiliant des orbitales moléculaires du niveau t_{2g} .

Les orbitales dites du bloc d au sein d'un complexe octaédrique sont celles dont la contribution principale provient des OA d du centre métallique.

58. Indiquer les niveaux qui correspondent aux orbitales du bloc d au sein du complexe $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

59. Écrire la configuration électronique du platine au nombre d'oxydation +IV.

60. Les orbitales du bloc d contiennent les électrons de l'ion Pt^{4+} présent dans la sous-couche 5d. Sachant que l'ion chlore est un ligand à charge faible, peindre les orbitales du bloc d sur la figure 12 de l'annexe, en fin d'énoncé. Préciser les propriétés magnétiques de ce complexe.

Données :

Masse atomique :
 $Z(\text{Pt}) = 78$

Orbitale	$6s$	$6p_z$	$6p_x$	$6p_y$	$5d_{z^2}$	$5d_x^2$	$5d_{xy}$	$5d_{yz}$	$5d_{zx}$
zOy									
zOx									
yOz									
Orbitale	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3	Ψ_4	Ψ_5	Ψ_6			
zOy									
zOx									
yOz									

Tableau 5 : Analyse des propriétés de symétrie des orbitales du fragment dans le complexe $(\text{PvCl}_6)^{2-}$

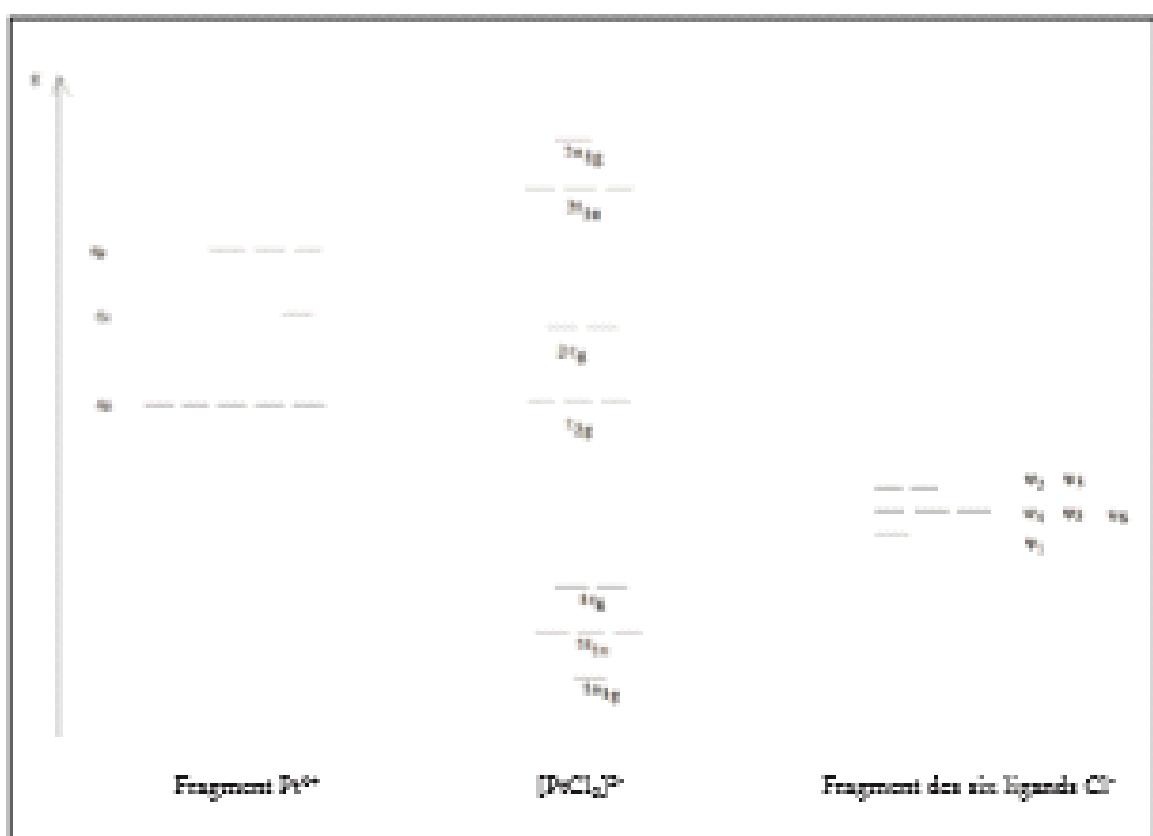


Figure 11 : Diagramme d'orbitales moléculaires du complexe $(\text{PvCl}_6)^{2-}$

TDchimie2

lundi 3 février 2025 15:55



TDchimie2

Iris MERCIER
ENS de Lyon
iris.mercier@ens-lyon.fr

TD révisions de chimie n°2

Partie 2 - Synthèse de certains constituants de l'arôme de fraise

Les constituants connus de l'arôme de fraise sont nombreux. Ces arômes sont en réalité composés d'un mélange de nombreuses espèces chimiques. On étudie les synthèses de deux d'entre elles, le ketone A1 et le furandol A2 (Domoto, G. M. (1973) *Journal of Organic Chemistry*, 38, 122-125). Ce dernier, à l'odeur caractéristique, est mis en évidence dans l'arôme de fraise et d'orange.

11. Expliquer les différences entre les actions du molécule chirale et du diastérolactose.
12. Donner la mécanisme de la synthèse du composé (A1) à partir de l'acide butanoïque et de l'éthanol en milieu acide. Préciser la nature des étages.
13. Proposer un catalyseur en justifiant le choix.
14. Schématiser le mélange à reflux à quatre ou cinq et citer une méthode de caractérisation du produit.
15. Sachant que la réaction conduit à un équilibre, proposer deux méthodes pour accélérer la réaction.
16. Expliquer l'absorption IR du composé (A2) en soulignant à partir des règles permettant d'établir la configuration absolue d'un carbone asymétrique.

On fait réagir le composé (B) avec du dioxyne, dans le dichlore en présence de base. On obtient alors le composé diastéréoisomère (C). On suggère que la molécule Br₂ est polarisable à l'approche d'un site riche en électrons.

17. Proposer un mécanisme en justifiant le caractère acide des protons du composé (B).
18. On réalise l'hydrolyse en milieu acide du composé (C). Proposer une succession d'intermédiaires permettant d'expliquer la formation du furandol (A2).
19. En fin de cyclisation, du carbonate de sodium est ajouté. Préciser son rôle.
20. Une extraction est réalisée trois fois à l'aide d'éther. Donner le but de cette opération. Expliquer son principe et détailler sa réalisation expérimentale.
21. Attribuer les pics du spectre RMN du proton du furandol (A2) indiqué en figure 2-1 en soulignant la différence.

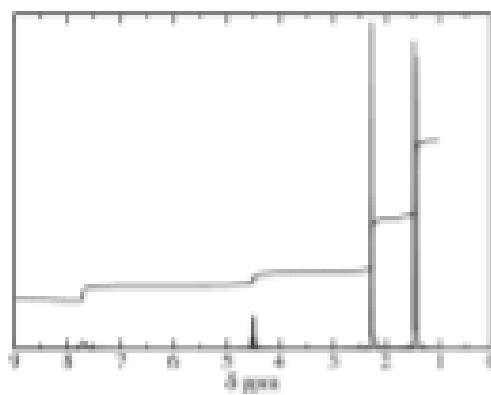
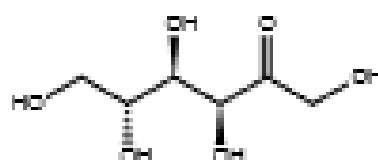


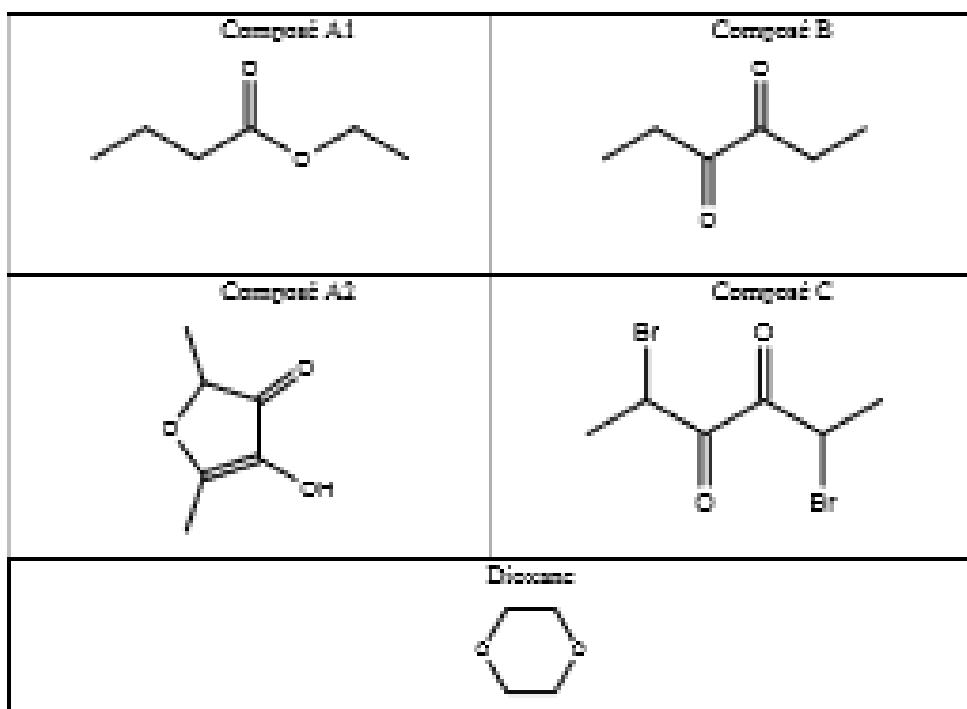
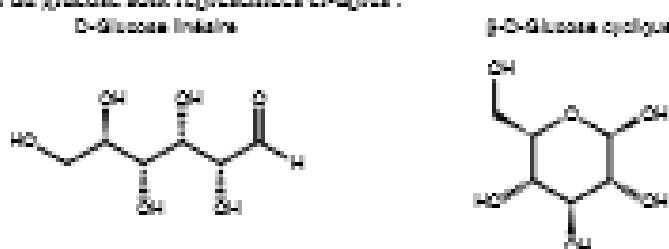
Figure 2-1 - spectre RMN du proton du furandol (A2)

Représentations topologiques de certains constituants abordés dans le sujet

- La forme linéaire du D-fructose :



- Le D-glucose existe en solution aqueuse sous plusieurs structures cycliques très majoritaires, en équilibre avec une petite proportion de la structure linéaire. Deux formes du glucose sont représentées ci-après :



Page 3
Tournez la page S.V.P.

Group fonctionnel	Déplacement chimique (ppm)
CH ₃ astare	- 1
CH ₂ astare	1 - 2
CH astare	1 - 2
CH ₂ -C-O	2,0 - 2,7
CH ₂ -C-	1,9 - 2,7
CH ₂ -O	3,5 - 4
H-C-	4,5 - 6
H-C-	4,5 - 7,5
C-C-OH	5 - 8
RCHO	9,5 - 10

Tableau D-6 – Table de quelques déplacements chimiques en RMN ¹H

Partie 3 : Étude d'un micropolluant organique, le S-métochloro

Le flux de micropolluants analysés en entrée de stations d'épuration est estimé à 400 mg par jour et par habitant en moyenne². Ce flux est essentiellement composé de substances minérales (alumineux, fer, brome et zinc). Dans la fraction organique, qui est prépondérante, on retrouve beaucoup de médicaments (avec en tête du lista le paracétamol et l'aspirine), des pesticides et bacticides, des plastifiants (phthalates, bisphénol) et des produits utilisés dans l'industrie (colles, gomme et dérivés, additifs pour caoutchouc...).

Le S-métochloro est un herbicide agissant sur les graminées, notamment utilisé dans les champs de maïs, dont l'évolution de la synthèse a permis une forte diminution de l'impact sur l'environnement lors de son utilisation.

A/ Structure chimique du métochloro

La représentation topologique du métochloro est donnée en Figure 11.

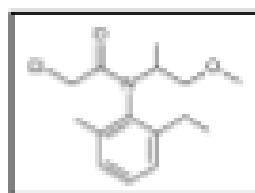


Figure 11 : Formule topologique du métochloro

Le métochloro possède deux éléments de chiralité : un atome de carbone asymétrique et un axe chirale entre le cycle aromatique et l'atome d'azote qui englobe la rotation autour de la

² Mai Chen, Marwan Shabani-Saleh and James Shatto, J. AM. CHIM. SOC., 2002, 142, 14773-14780

³ Jean-Pascal Laval, Micropolluants résiduels dans l'environnement : évaluation et prévention, Chimie et ingénierie, société et environnement

haloacide. Par conséquent, le métolachlor présente quatre stéréoisomères, présentés en Figure 11.

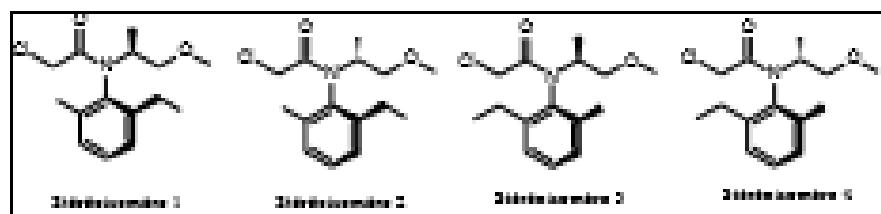


Figure 11 : Stéréoisomères du métolachlor

Le caractère herbicide du métolachlor est dû au disséquateur stéroïdiennes S de l'atome de carbone asymétrique rendu néodégradable par l'axe chiral.

45. Définir les termes chiralité, stéréoisomères, diastéomères et disastéomères.
46. Indiquer la relation de stéréoisométrie existante entre les différents stéréoisomères.
47. Identifier, en justifiant la réponse, les stéréoisomères responsables de l'activité herbicide du métolachlor.

B/ Synthèse du métolachlor racémique

Au cours des années 1970, le métolachlor a été synthétisé et commercialisé sous sa forme racémique⁴. Un schéma de synthèse possible du métolachlor racémique à partir de l'aniline, du propyne et de l'acide chlorothiazolique est fourni en Figure 12.

48. Donner un réactif permettant d'obtenir l'amide **A** par réaction avec l'aniline, préciser les conditions opératoires nécessaires pour la réaction en énantiomère.
49. Rappeler en 3 lignes essentielles la principe de la spectroscopie infrarouge et indiquer comment utiliser cette technique d'analyse pour suivre de la transformation concernée de l'amide en **A**.
50. L'acide réductonopbenzoïque (reCPBA) utilisé pour transformer le propyne en **B** est un peroxyacide. Régulariser le groupe fonctionnel caractéristique de ce composé et indiquer l'atome électrophile mis en jeu dans cette réaction.
51. Écrire la mécanisme de la transformation de **B** en **C** et justifier la sigmophilie observée.
52. Les réactions de formation de **E** à partir de **C** et de **D** à partir de l'acide chlorothiazolique, mettant en jeu le chlorure de thionyle (SOCl_2), sont toutes deux quantitatives. Justifier ce caractère quantitatif en vous appuyant sur l'équilibre du bilan d'eau de ces deux réactions, au choix.

⁴ Chasse, M.-C. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 17-21

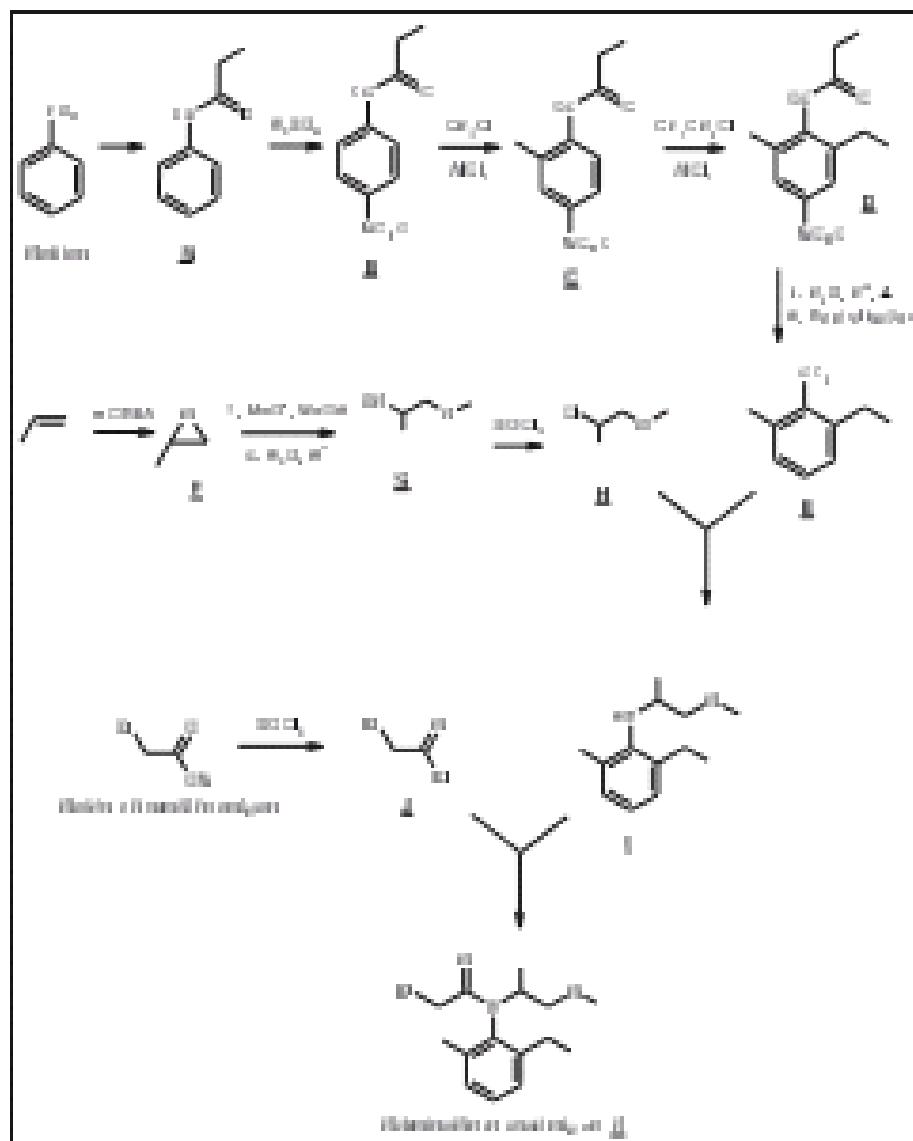


Figure 13 : Screenshot de la partie du tableau d'informations de l'application de gestion de l'agenda

La Figure 14 est un extrait de la fiche de données de sécurité du chlorure de thionyle (SOCl_2).

REDOSSER ET INTERPRETER DES DOCUMENTS	
3.1	Classification de la substance ou du mélange
	Classification en accord avec la réglementation (EC) N° 1272/2008 Toxicité aiguë : Oral (LC ₅₀) (Catégorie 1), H302 Toxicité aiguë, inhalation : Inhalation (LC ₅₀) (H311) Corrosion cutanée (Catégorie 1A), H314 Pour le texte complet des Phrases et mentions dans ce chapitre, voir section 16.
3.2	Éléments d'information
	Répondu en accord avec la réglementation (EC) N° 1272/2008 Préparations
	 
	Mention d'avertissement
	Mention de danger
	H302
	H314
	H317
	Mention de précaution
	H360
	H361
	H360 + H361 + H362
	Information supplémentaire sur les dangers (cf.)
	H317+H318
	H317+H319

Figure 14 : Extrait de la fiche de sécurité du chlorure de thionyle

53. Indiquer les précautions de stockage et de manipulation du chlorure de thionyle au laboratoire de chimie.
54. Proposer un mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la formation du métalchlorure. Ex à partir de I et J.
55. Identifier, dans le schéma de synthèse (Figure 15), l'étage responsable de l'obtention du métalchlorure sous forme racémique.

TDchimie3

lundi 3 février 2025 15:55



TDchimie3

Iris MERCIER
ENS de Lyon
iris.mercier@ens-lyon.fr

TD révisions de chimie n°3

Exercice 1 :

Pour caractériser la fonction aldéhyde du L-chamoise, il est possible de le faire réagir avec le réactif de Tollens.

Préparation du réactif de Tollens : introduire dans un tube à essai 1 mL d'une solution aqueuse à 10 % de nitrate d'argent, ajouter 1 mL d'une solution aqueuse à 10 % d'hydroxyde de sodium. Il se forme un précipité. Ajouter goutte à goutte, en agitant, une solution aqueuse d'ammoniac (0.1 mol.L^{-1}) jusqu'à dissolution du précipité.

5. Dans le protocole de préparation du réactif de Tollens, il se forme un précipité qui se redissout lorsque de l'ammoniac est ajouté à la solution aqueuse de nitrate d'argent. Donner la formule de ce précipité. Écrire l'équation de la réaction de précipitation. Proposer une interprétation à la redissolution de ce précipité.

La figure 2 présente la simulation de l'ajout d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration molaire égale à 0.1 mol.L^{-1} à une solution aqueuse de nitrate d'argent de concentration molaire égale à 0.1 mol.L^{-1} ; il se forme progressivement deux complexes : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

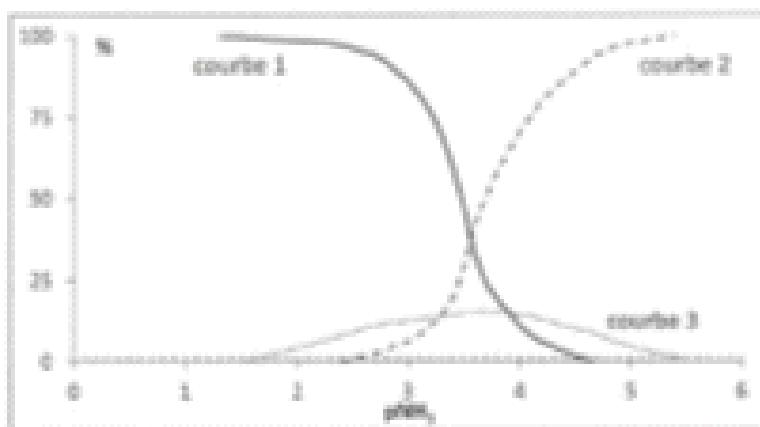


Figure 2. Diagramme de distribution obtenu par simulation de l'ajout d'une solution aqueuse d'ammoniac à une solution aqueuse de nitrate d'argent (où $p\text{NH}_3 = -\log ([\text{NH}_3])$)

6. Écrire les équations ajustées de la formation successive de ces complexes. Identifier les trois courbes.
7. Déterminer les valeurs des constantes de formation successives, puis globales, de ces complexes.
8. Tracer les diagrammes de prédominance qualitatifs pour chaque couple mis en jeu en fonction de $p\text{NH}_3$. Montrer qu'un des deux complexes n'est pas stable.
9. Déterminer les concentrations molaires des différentes espèces présentes en solution à l'équilibre dans un litre de solution contenant initialement 0,1 mol d'ammoniac et 0,1 mol de nitrate d'argent.

18. Calculer les concentrations molaires des différentes espèces présentes en solution à l'équilibre en se tenant compte que du seul équilibre conduisant au complexe stable.

Le L-diaminoacide réagit avec le réactif de Tollen selon le protocole suivant :

Introduire une pointe de quantité de L-diaminoacide dans un tube à essai contenant 2 ml. de réactif de Tollen. Agiter puis laisser reposer dans un bain-marie maintenu à 40 °C.

19. Donner la formule topologique de l'acide diaminoacétique.

La figure 3 correspond au diagramme potentiel-pH du glucose trahi pour une concentration

12. Préciser la forme majoritaire de l'acide diaminoacétique à pH = 10.

13. Écrire l'équation de la demi-réaction redox associée au couple faisant intervenir le diaminoacide selon le domaine de pH considéré.

14. Donner la relation entre le potentiel redox du couple Ag^+/Ag et la concentration molaire en ammoniac. Tracer le diagramme du potentiel apparent du couple $\text{Ag}(\text{I})/\text{Ag}$ en fonction de pH.

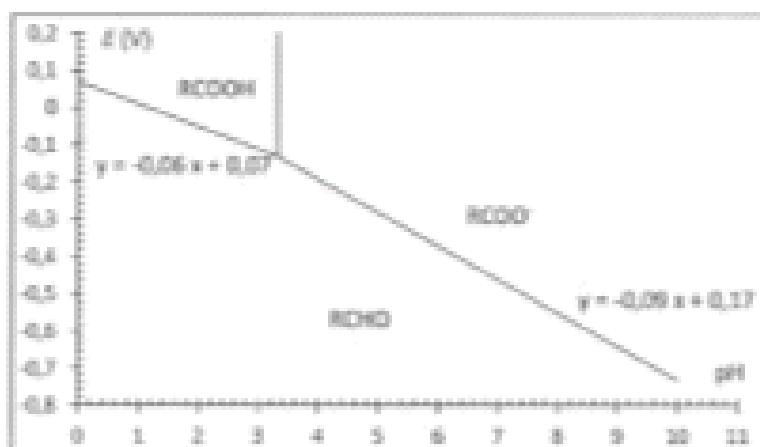


Figure 3. Diagramme potentiel-pH simplifié du glucose (noté RCHO).

15. Si l'ammoniac est ajouté en excès, indiquer quelle en est la conséquence sur le caractère oxydant de l'ion diaminoacétogén (I).

16. Écrire l'équation de la réaction se produisant entre le diaminoacide (noté RCHO) et l'ion diaminoacétogén (I).

17. Argumenter à propos de la conservation du réactif de Tollen sur une longue période.

Constantes d'acidité de couples acido-basiques en solution aquatique à 298 K :

Couple acide/base	acide gluconique/gluconate	$\text{HCO}_3/\text{CO}_3^{2-}$
pK_a	3,3	10,2

Produit de solubilité de l'hydroxyde d'argent(I) à 298 K : $\text{pK}_s(\text{Ag}(\text{OH})) = 7,6$

Potentiel standard d'oxydoréduction par rapport à l'électrode standard à hydrogène, à 298 K :

Couple	$\text{O}_2/\text{gH}_2\text{O}$	$\text{H}^+\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	I_3^-/I_2	$\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
E° / V	1,23	0	1,17	0,54	0,80	0,99

$$\text{On pose : } \alpha = \frac{RJ}{F} \ln 10 = 0,060 \text{ V, à 298 K.}$$

Exercice 2 :

32. Indiquer la nature de l'électrode indicatrice à utiliser pour mesurer le potentiel d'oxydoréduction (ou potentiel redox) du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Justifier ce choix.
33. Définir l'état standard de l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en solution aqueuse à 25 °C.
34. Déterminer la valeur du potentiel standard d'oxydoréduction du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ à 298 K. Conclure sur l'influence de la complexation par les ions cyano sur le pouvoir oxydant du couple Fe(III)/Fe(II).
35. Une solution aqueuse à pH = 7 contient un mélange d'ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ de concentration C_1 égale à $5,0 \times 10^{-3}$ mol · L⁻¹, d'ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ de concentration C_2 égale à $1,0 \times 10^{-2}$ mol · L⁻¹ et d'ions K^+ . Représenter, pour un domaine de potentiel variant de -1 V à +2 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène, l'allure de la courbe courant-potentiel de ce système lorsque l'électrode de travail utilisée est en platine, en précisant les coordonnées de certains points. On considérera que les constantes de diffusion de tous les solutés sont identiques.

Étude d'un sel mixte $\text{K}_x\text{Zn}_y(\text{Fe}(\text{CN})_6)_z$.

Certains solides ioniques sont formés à partir de plus de deux ions et sont appelés sels mixtes. On cherche à déterminer la formule d'un tel solide par potentiométrie.

Protocole :

Placer dans un bêcher un volume V_0 égal à 25,0 mL d'une solution aqueuse obtenue par dissolution de $\text{K}_x\text{Fe}(\text{CN})_6$ à la concentration C_0 égale à $2,50 \times 10^{-2}$ mol · L⁻¹ et un volume V_0 égal à 25,0 mL d'une solution aqueuse obtenue par dissolution de $\text{K}_x\text{Fe}(\text{CN})_6$ à la même concentration. Plonger dans la solution une électrode de platine et une électrode au calomel saturé (ECS). Les relier au voltmètre. Doser à l'aide d'une solution de sulfate de zinc de concentration $C = 0,100$ mol · L⁻¹. Dès la première goutte de réactif titrant versé, on observe la formation d'un précipité.

La figure 3 donne la courbe de titrage potentiométrique obtenue $U = E_{\text{h}} - E_{\text{ECS}}$ en fonction du volume V de réactif titrant versé ; le volume à l'équivalence vaut 9,4 mL.

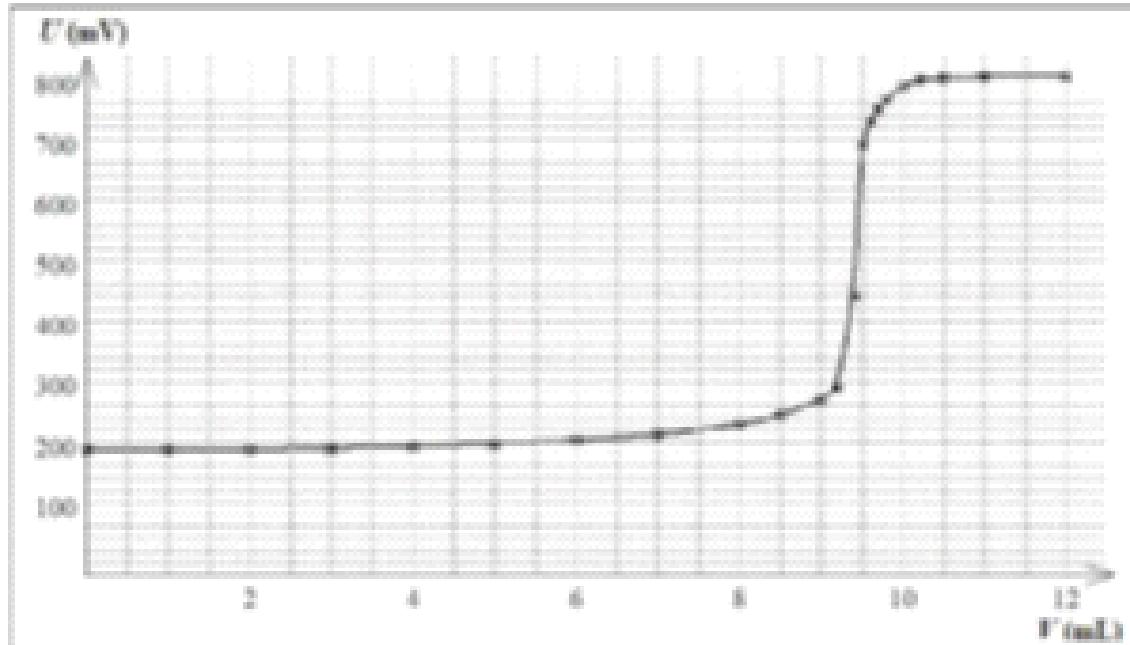


Figure 3 : Courbe de titrage potentiométrique

36. Faire un schéma montrant de l'électrode au calomel saturé. Expliquer pourquoi cette électrode peut servir d'électrode de référence.
37. Déduire du sens de variation de la courbe de titrage lequel des deux complexes du fer a réagi avec les ions zinc.
38. Déterminer la valeur expérimentale du rapport des nombres stochiométriques $\frac{x}{y}$ du sel solide $K_x Zn_y (Fe(CN)_6)_z$.
39. En déduire la nécessité d'une co-précipitation des ions potassium et zinc et la formule du sel mixte en prenant pour (x, y, z) les plus petits entiers possibles.

Influence de la précipitation du sel mixte sur les propriétés redox du couple $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Dans un bêcher, on introduit $V_0 = 20,0$ ml. de la solution contenant $[Fe(CN)_6]^{4-}$ à la concentration C_0 égale à $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 50 ml. d'eau puis on verse 5,0 ml. d'une solution contenant des ions triiodure I_3^- à la concentration C_1 égale à $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

40. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange, calculer sa constante d'équilibre à 298 K et en déduire la liste des espèces majeures dans l'état final.

On ajoute alors 20,0 ml. de la solution de sulfate de zinc à $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: il se forme un solide et la solution prend une couleur brune caractéristique des ions triiodure.

41. Interpréter les observations expérimentales lors de l'ajout des ions zinc et écrire l'équation de la réaction correspondante.
42. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K.
43. Conclure sur l'influence de la précipitation du complexe sur les propriétés redox du couple $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$.

On ajoute alors 20,0 mL de la solution de sulfite de zinc à $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; il se forme un solide et la solution prend une couleur brune caractéristique des ions triiodure.

44. Interpréter les observations expérimentales lors de l'ajout des ions zinc et écrire l'équation de la réaction correspondante.
45. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K.
46. Conclure sur l'influence de la précipitation du complexe sur les propriétés redox du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Données :

Constante de Faraday : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Sauf indication contraire, les grandeurs indiquées sont données à la température $T = 298 \text{ K}$ et sous la pression standard P° . On rappelle que $P^\circ = 1,00 \text{ bar}$ et $C^\circ = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On prendra $\frac{R^\circ}{F} \times \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à 298 K.

Masses molaires atomiques :

	H	C	N	O	Na	S	Cl	Fe
$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	32,0	35,5	55,8

Électronegativité (échelle de Pauling) : 1,2 pour Mg ; 1,8 pour Fe

Densité de la pentane-2,4-dione liquide : $d = 0,98$

Produits de solubilité K_s :

$\text{Fe}(\text{OH})_3$: $\text{p}K_s \approx 38$ $\text{K}_s \text{Zn}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$: $\text{p}K_s = 35,4$

Constantes de formation de complexes β :

	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
$\log \beta$	24,0	31,0

Potentiel standard d'oxydo-réduction :

E° / V	$\text{Fe}^{2+} \text{aq}/\text{Fe}^{3+} \text{aq}$	$\text{K}^+ \text{aq}/\text{K}_{(s)}$	$\text{H}^+ \text{aq}/\text{H}_{(g)}$	$\text{O}_2 \text{g}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{Zn}^{2+} \text{aq}/\text{Zn}_{(s)}$	$\text{I}^- \text{aq}/\text{I}_{(s)}$
0,77	-2,92	0,00	1,23	-0,76	0,54	

Tension anodique à courant nul sur électrode de platine :

$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$: $\eta_{\text{an}} = 0,6 \text{ V}$; les autres systèmes sont rapides

Potentiel de l'électrode au calomel saturé par rapport à l'électrode standard à hydrogène :

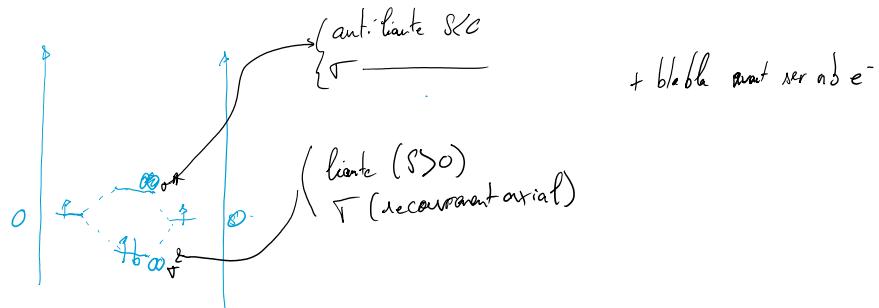
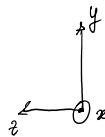
$$E_{\text{SCE}} = 0,248 \text{ V}$$

TD Révision 1

mardi 4 février 2025 10:17

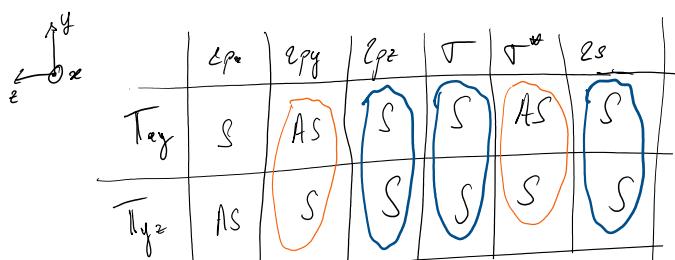
Exercice 1:

[87]



[88]

$[C]: 1s^2 2s^2 2p^2$

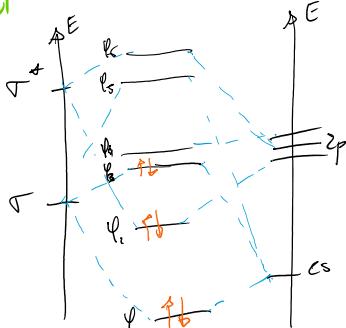


→ interaction: même symétrie + si écart énergétique /15 eV ⇒ de dépôts denses.

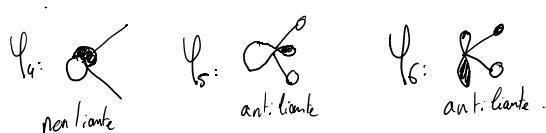
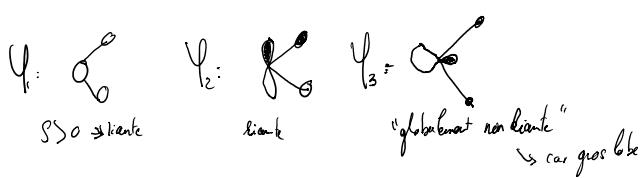
[89]

$N_{av}(H)=1 \quad N_{av}(C)=6 \Rightarrow 6 e^-$ à placer

+ 3e⁻



Pour placer les e^- : - niveau de plus faible énergie fin (Klechkousk.)
→ principe d'exclusion de Pauli.



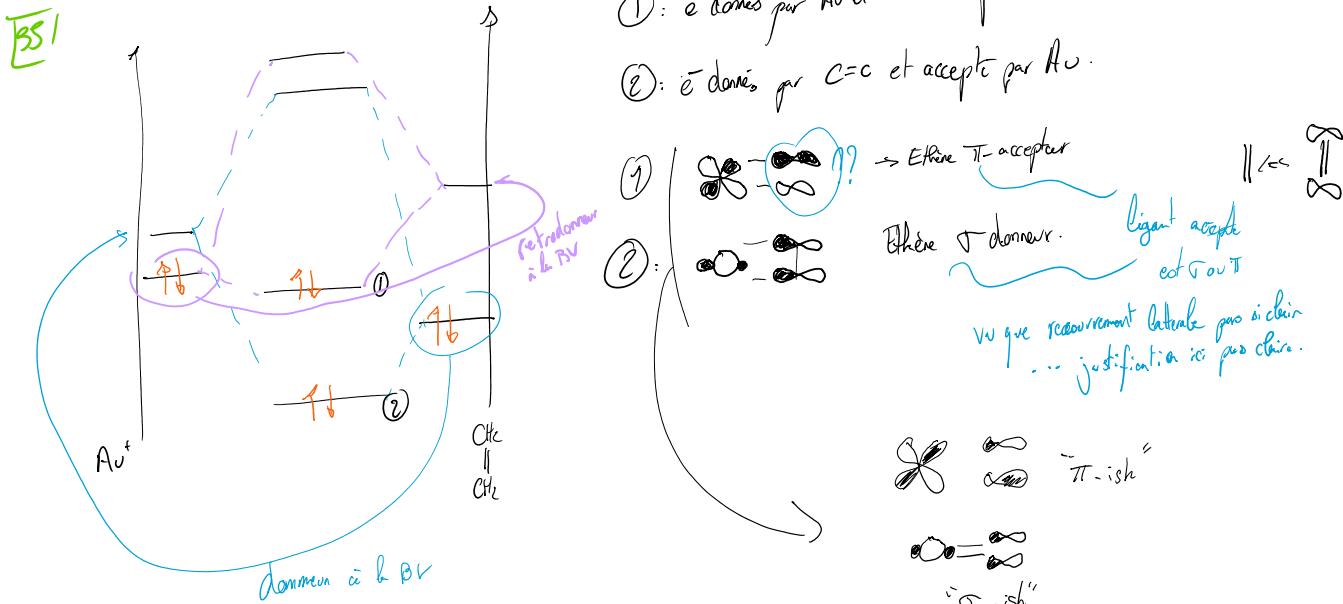
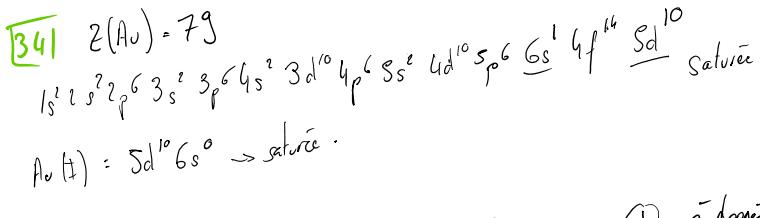
31

	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6
π_{yz}	S	S	S	AS	S	S
π_{xz}	S	AS	S	S	S	AS

Chaque orbital interagit avec son homologue sur l'autre fragment + $\psi_1, \psi_3, \psi_5 \rightarrow$ interaction à 6 orbitales.
 $\psi_4, \psi_6 \rightarrow$ interaction à 2 orbitales.
 $\psi_2, \psi_5 \rightarrow$ interaction à 4 orbitales.

éthane = $\text{CH}_2 \times 2$

- 32
- ϕ_1 : interaction $\psi_1 \leftrightarrow \psi_1$ en phase
 - ϕ_2 : $\psi_1 \leftrightarrow \psi_1$ en opposition de phase
 - ϕ_3 : $\psi_2 \leftrightarrow \psi_2$ en phase
 - ϕ_4 : $\psi_3 \leftrightarrow \psi_3$ en phase
 - ϕ_5 : $\psi_4 \leftrightarrow \psi_4$ en opposition de phase.
 - ϕ_6 : $\psi_5 \leftrightarrow \psi_5$ en phase
 - ϕ_7 : $\psi_6 \leftrightarrow \psi_6$ en opposition.



domaine à la BV



56 δ_{C} de l'or interagit avec la nouvelle BV de l'éthyne $\rightarrow \oplus$ + rétrodonation.

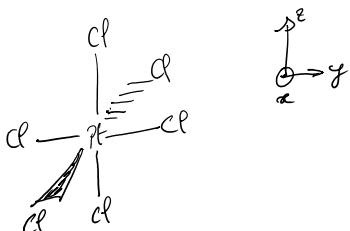
La nouvelle HO de l'éthyne doit interagir avec la BV de l'or
 $\rightarrow \oplus$ + donation



57 Donation de l'éthène : destabilise $C=C$
Rétrodonation du Pt : destabilise une $C=C$ anti-ligante
Allyne : \oplus d'interaction $\rightarrow \oplus$ destabilisants.
Allyne : plus réactifs.

Exercice 2:

53



	$6s$	$6p_x$	$6p_y$	$6p_z$	$5d_{z^2-y^2}$	$5d_{x^2-z^2}$	$5d_{xy}$	$5d_{xz}$	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6
Ti_2O_7	S	S	S	AS	S	S	S	AS	S	S	S	S	AS	S
Ti_2O_5	S	AS	S	S	S	S	S	AS	S	S	S	S	AS	S
Ti_2O_3	S	S	AS	S	S	S	AS	S	S	S	S	AS	S	S

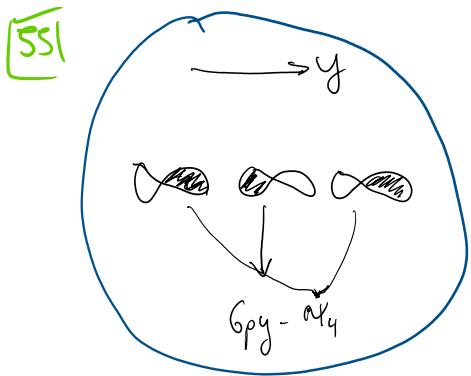
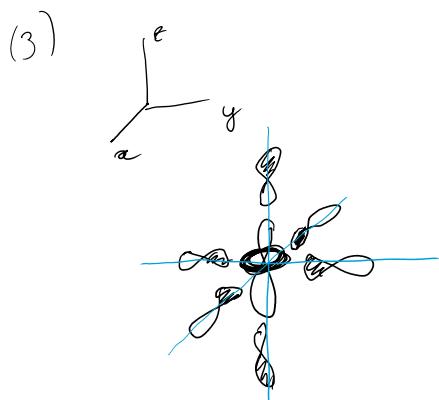
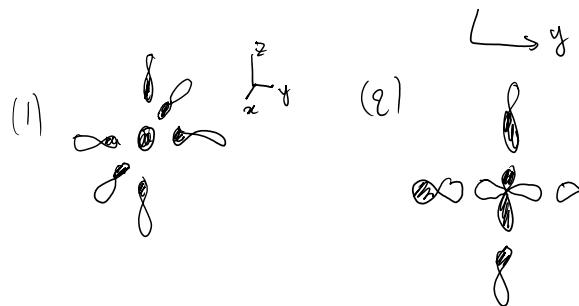
54 \rightarrow interaction à 6 orbitales.

$\psi_1 - 6s$ (1)

$\psi_2 - 5d_{z^2-y^2}$ (2)

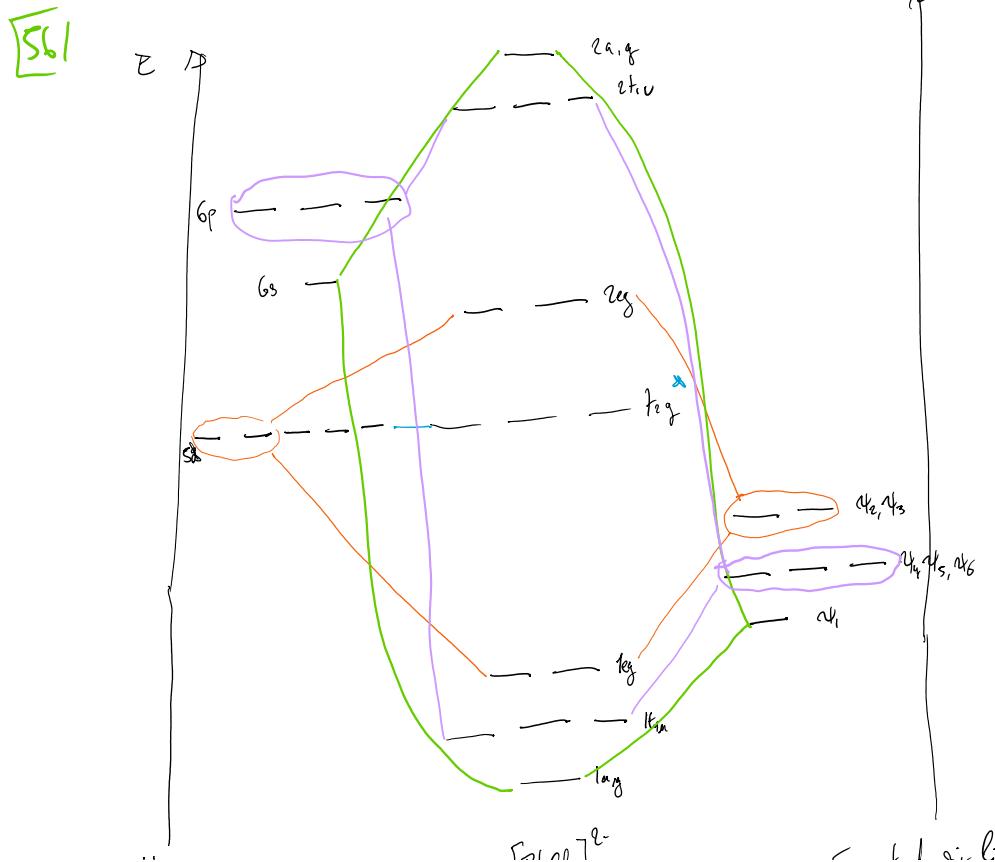
$\psi_3 - 5d_{xy}$ (3)



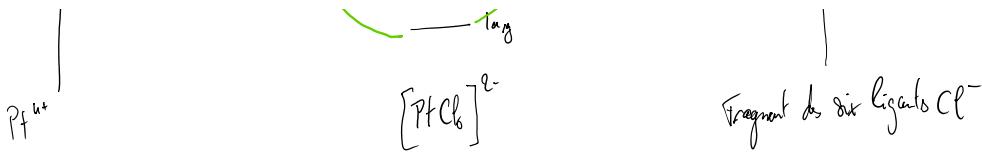


idem pour $6p_z - \alpha_5$
 $6p_x - \gamma_6$

- Occupant maximum \Rightarrow électron énergétique max.
- on suppose les degen aussi
 donc $-- + --$ donc $-- + --$



* $\delta g^2, \delta d^2, \delta d^2$ et intergagante.



[57] Les orbitales t_{2g} sont non liantes car issues des orbitales $5d_{x^2-y^2}, z^2$ n'intéressent avec aucune orbitale du fragment Cl^-

[58] Y a 5 orbitales
 (- issues d'une interaction impliquant des orbitales $5d$ du métal ($5d_{x^2-y^2}$ et $5d_{z^2}$))

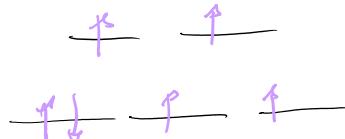
- issues des orbitales $5d$ du métal
- étant proches énergétiquement des orbitales $5d$ sont les t_{2g}, e_g .

[59] $[\text{Pt}] = [\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^8$

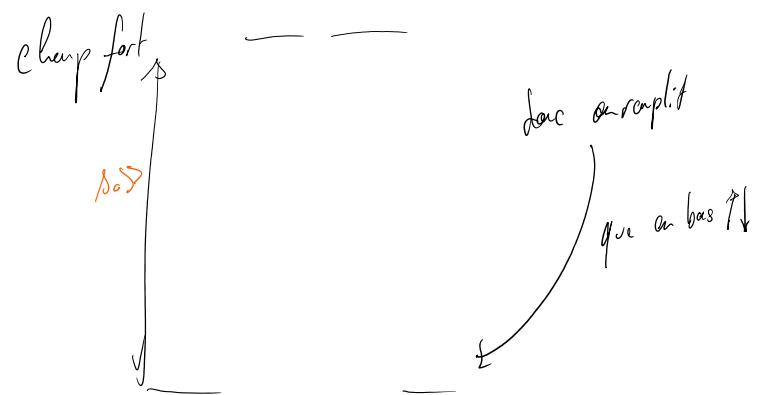
$[\text{Pt}^{4+}] = [\text{Xe}] 6s^0 4f^{14} 5d^6$
 =
 électron de valence.

[60] Gén à placer

Champ faible:
 (s donc un rempli fort)



$\not\rightarrow \Delta_0$:
 champ cristallin



Pb énergie d'appariement supérieur à Δ_0

Y spin total est $4 \times \frac{1}{2} \neq 0 \Rightarrow$ l'élément est donc paramagnétique.

Les 6 orbitales (0) basse du diagramme sont remplis par les $12 e^-$ apportés par le frag 6Cl^- .

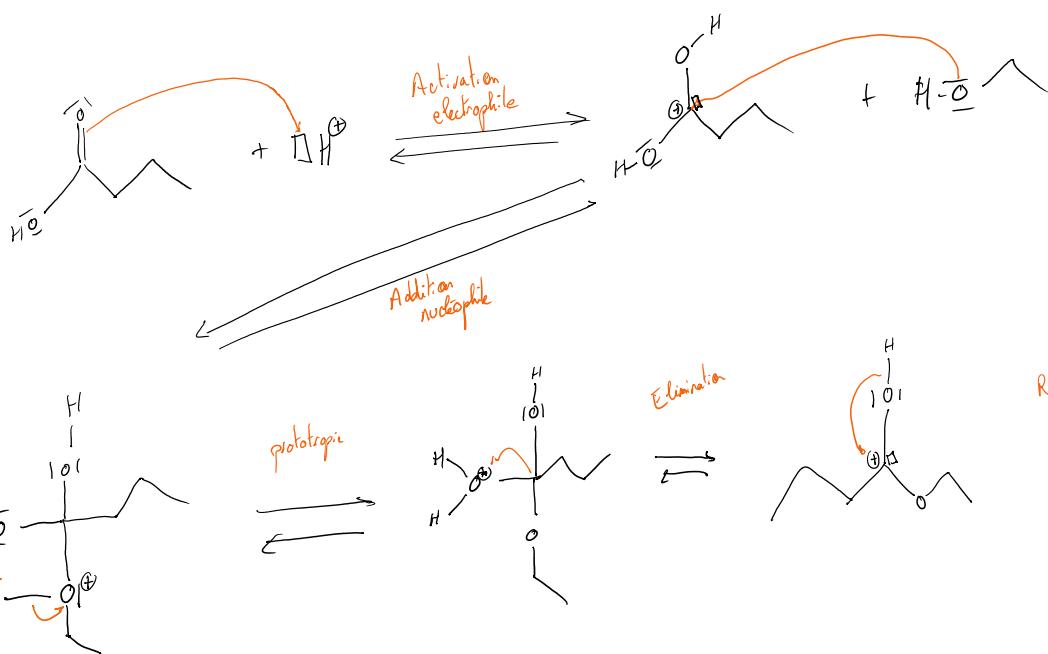
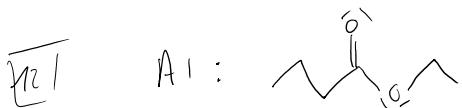
TD Révision 2

mardi 4 février 2025 13:34

Partie 2 - Synthèse de certains constitutants de l'arôme de fraise

[11] Chiral: Non superposable à son image dans un miroir plan

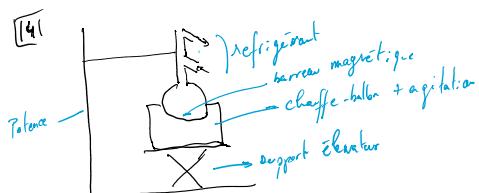
Dia: Pas image par miroir plan



[13] A PTS



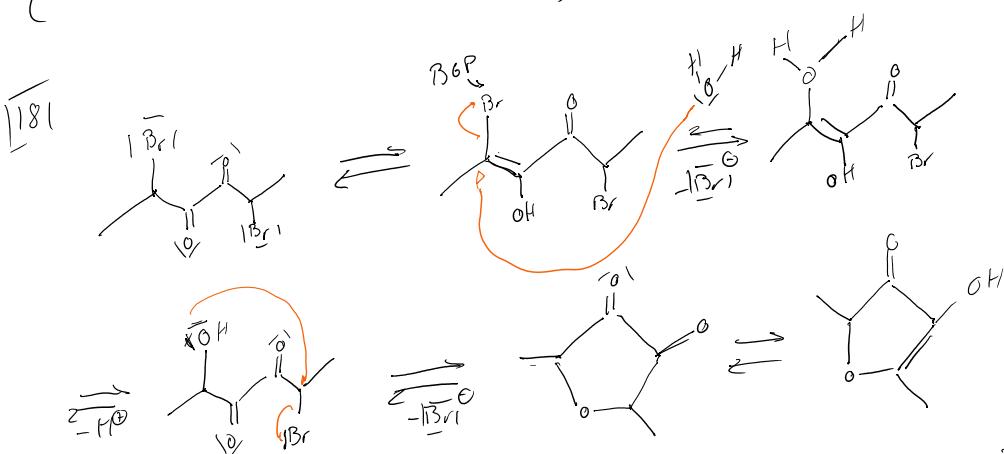
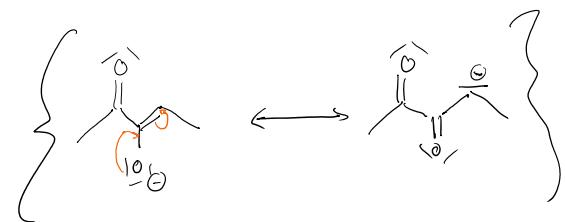
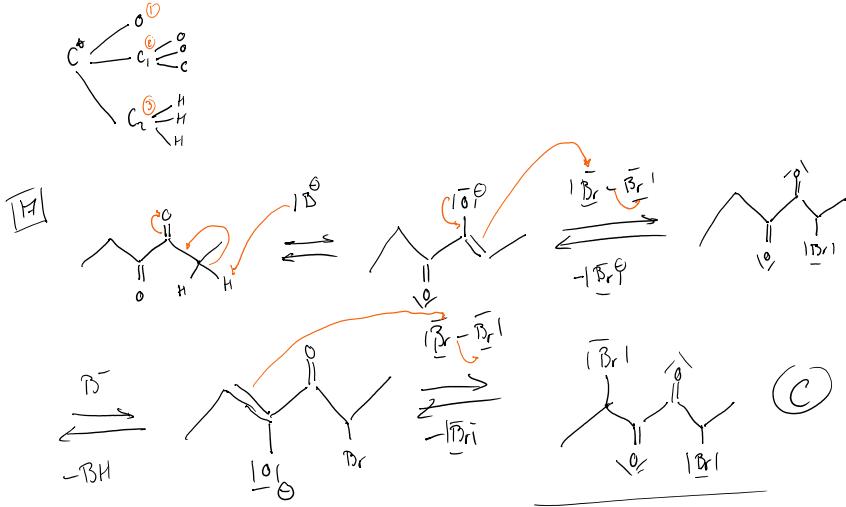
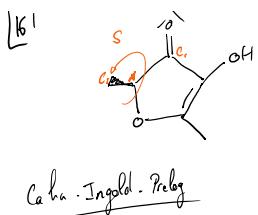
Fourni: le H axial n'est pas nucléophile donc réagit pas derrière le stable par resonance.



CCl₄ ou Spectro IR ou RMN

- [15]
- Dean-Stark
 - Excess d'un réactif (ici: l'alcool?)
 - (Acide = la place de l'acide) $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$ (libre pas d'eau \Rightarrow meilleur rendement)

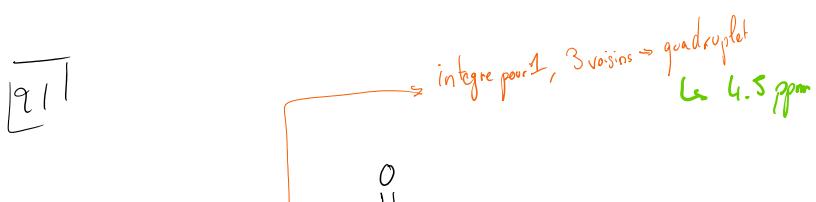


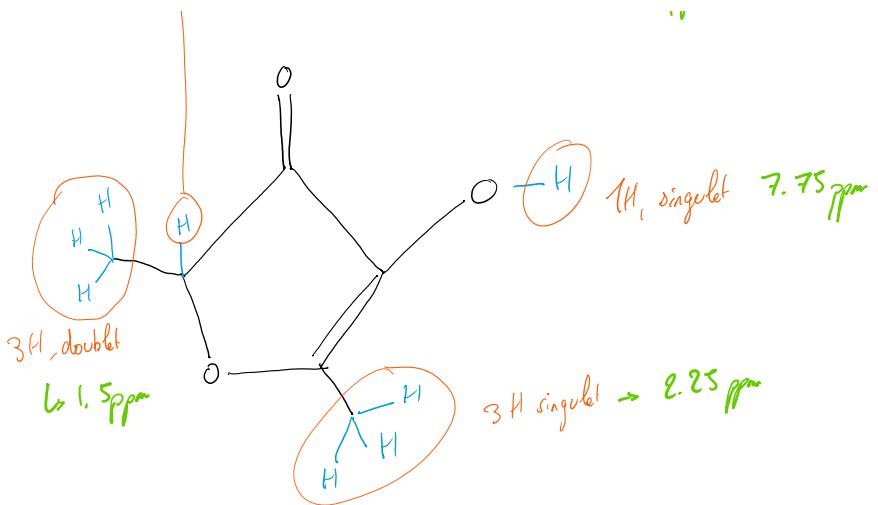


191 Base servant à neutraliser l'acide en excès ($\text{Acide (org)} \rightarrow \text{Acide (aq)}$)

201

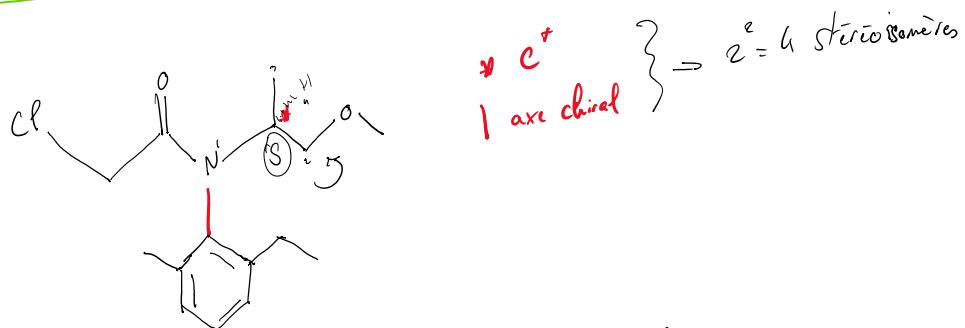
- 2 phases org/aq*
- Purifier phase aq/aq
- Verser l'ether, agiter, dégazier x 3 avec la phase aqueuse en geyserant.



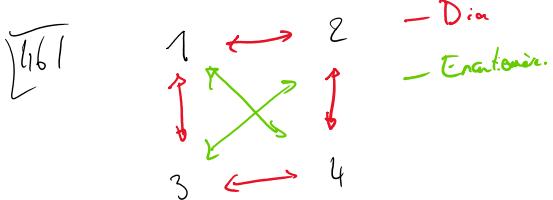


Partie B : Étude d'un micropolluant organique, le S-métochlorure

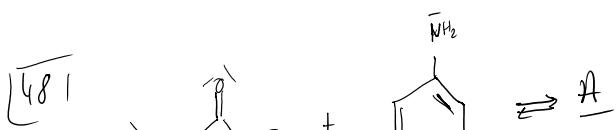
A) Stéréochimie du métochlorure

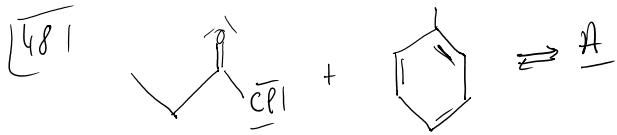


[45] 2 énantiomères sont images l'un de l'autre dans un miroir plan
et diastéréoisomères sont 2 stéréoisomères de configuration non-équivalentes
stéréoisomères : même formule semi-développée mais arrangement différent
(de conformation ou tournante)
(de config.: ou casse)



[47] ① et ③ sont ③ → ce sont donc les herbicides





En milieu anhydre, avec HCl triethyl amine

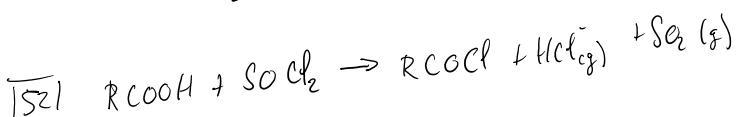
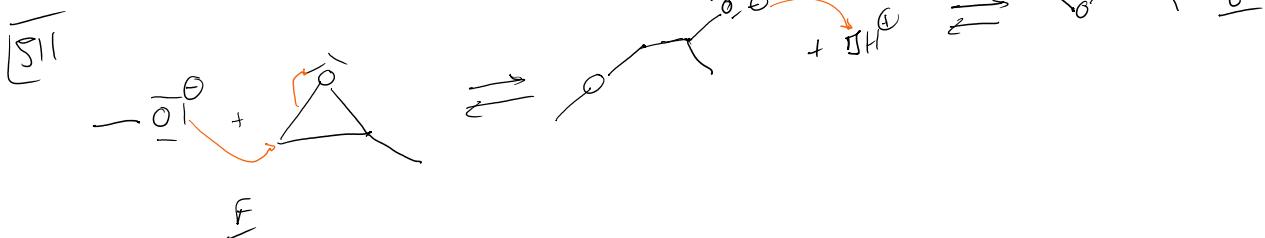
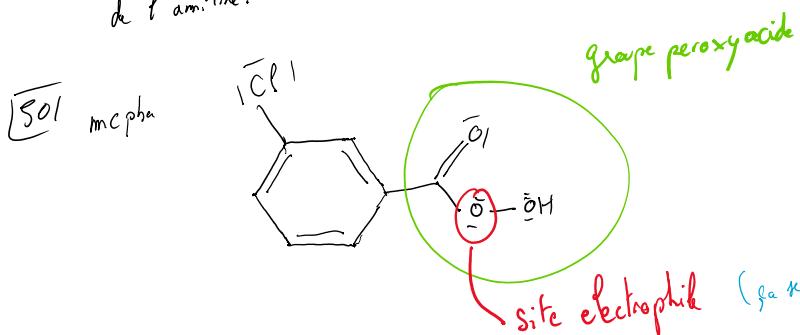
ou avec pyridine  pour captiver H^+ et éviter formation de HCl(g) toxique

La réaction se fait à froid.

49) liaisons entre atomes modélisées par des ressorts les propres sont dans l'IR.

Le spectre d'absorption témoigne ainsi de la présence du groupe caractéristique.

Si la réaction est totale on n'observera plus la bande d'absorption caract. de C-N de l'amiline.



53) Réponse dans le texte : toxique + gout/voilette ...

