

DS Bonus

Tous documents, calculatrices, ordinateurs, moyens de télécommunication, ...
sont autorisés et même recommandés

Vendredi 27 Mars 2020 - Vendredi 3 Avril 2020

Physique Quantique

Jonction Josephson

Dans cette partie, on s'intéresse à une application directe des supraconducteurs : la jonction Josephson. Cette dernière est constituée de deux supraconducteurs en regard séparés par un isolant d'épaisseur d , typiquement de quelques nanomètres. Dans les supraconducteurs, deux électrons s'apparient pour former une paire de Cooper de charge électrique $-2e$ et permettent de rendre compte des phénomènes quantiques observés.

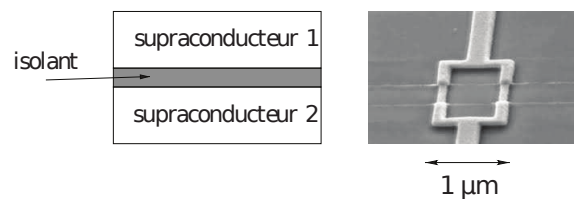


Fig. - À gauche : schéma d'une jonction Josephson. À droite : photographie réelle d'une jonction Josephson dans un circuit électrique.

Description du phénomène

En 1962, B. D. Josephson prédit l'existence d'un courant macroscopique à travers la jonction même en l'absence de différence de potentiel électrique entre les deux supraconducteurs. On se propose de rendre compte de cette prédiction sur un modèle simple de jonction.

Lorsque l'épaisseur de l'isolant est suffisamment faible (de l'ordre de 1 nm) par rapport à la taille des supraconducteurs, les paires de Cooper peuvent traverser l'isolant par effet tunnel.

1. Rappeler ce qu'est l'effet tunnel en expliquant brièvement en quoi celui-ci est un effet quantique.

L'état quantique d'une paire de Cooper dans le supraconducteur 1 (respectivement 2) peut être représenté par une fonction d'onde notée $\phi_1(t)$ (respectivement $\phi_2(t)$). On admet que $\phi_j(t)$ ($j = 1, 2$) se met sous la forme $\phi_j(t) = \sqrt{N_j(t)}e^{i\theta_j(t)}$ avec N_j le nombre de paires de Cooper et θ_j la phase dans le supraconducteur j . Les densités sont supposées uniformes de part et d'autre de la jonction. En présence du couplage par effet tunnel, les porteurs de charge peuvent traverser la jonction, ce qui introduit un couplage entre ϕ_1 et ϕ_2 que l'on décrit à l'aide d'un paramètre K supposé connu. Les équations de Schrödinger vérifiées par ϕ_1 et ϕ_2 s'écrivent

$$\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{d\phi_1}{dt} = K\phi_2(t) \text{ et } \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{d\phi_2}{dt} = K\phi_1(t)$$

2. À partir du système d'équations et des expressions de $\phi_j(t)$ ($j = 1, 2$), montrer que

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{4\pi K}{h} \sqrt{N_1 N_2} \sin(\theta_2(t) - \theta_1(t))$$

3. On obtient l'équation différentielle pour N_2 en permutant les indices 1 et 2. On en déduit que $\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt}$: que signifie physiquement cette expression ?

4. Montrer que les paires de Cooper de charge $-2e$ dans le supraconducteur 1 créent un courant d'intensité I_s tel que

$$I_s = I_c \sin(\phi(t))$$

où on précisera l'expression de I_c et de ϕ en fonction de e , N_1 , N_2 , K , \hbar , θ_2 et θ_1 .

Largeur Doppler d'une raie d'émission - partie physique quantique

Dans une lampe spectrale à gaz, les atomes sont animés d'un mouvement d'agitation thermique. Ainsi, la fréquence du rayonnement émis par un atome est sensiblement différente de la fréquence de ce rayonnement mesurée par un observateur lié au référentiel du laboratoire. Ce décalage fréquentiel est appelé effet Doppler. La distribution des vitesses au sein du gaz induit donc, pour un rayonnement émis à la fréquence ν_0 , une distribution des fréquences mesurées centrée sur la fréquence ν_0 . Pour évaluer l'élargissement spectral lié au rayonnement mesuré, on utilise un modèle simple. L'ensemble des atomes de gaz forme un gaz parfait à 1 dimension, où chaque atome se déplace uniquement sur la direction de vecteur unitaire \vec{e}_x .

Quand un atome O' en mouvement dans le référentiel du laboratoire se rapproche de l'observateur à une (faible) vitesse $\vec{V} = V_x \vec{e}_x$ (avec $V_x \ll c$) et émet un rayonnement de fréquence ν_0 , l'observateur (lié au référentiel du laboratoire) perçoit une fréquence $\nu \approx \nu_0 \left(1 + \frac{V_x}{c}\right)$. La situation est représentée en figure ci-dessous.

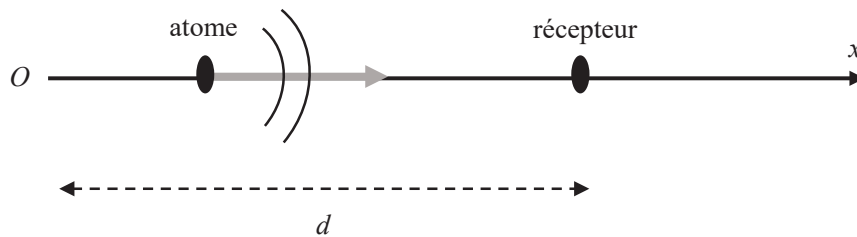


Figure – Situation instantanée émetteur-récepteur

Décalage Doppler

Supposons pour simplifier l'émission d'un signal périodique par l'atome que la durée entre deux émissions successives d'un maximum est $T_0 = \frac{1}{\nu_0}$. À l'instant initial $t = 0$, la source est en

$x = 0$ (O' coïncide avec O) et émet un maximum, le récepteur (observateur) est en $x = d$. Le signal se propage dans l'air assimilé à du vide.

5. À quel instant de date t_1 le récepteur reçoit-il ce premier maximum, émis à $t = 0$?
6. À quel instant est émis le deuxième maximum ? Quelle distance sépare l'émetteur du récepteur à cet instant ? En déduire la date t_2 de réception du deuxième maximum.
7. Retrouver la relation liant la fréquence ν_0 du signal émis par l'atome et la fréquence ν du signal reçu par l'observateur.

Distribution des vitesses dans un gaz parfait unidimensionnel

Le gaz atomique (vapeur de mercure Hg) contenu dans l'ampoule est un gaz supposé parfait formé de N atomes de mercure de masse individuelle m^* , indépendants, ne pouvant se déplacer que le long de l'axe (Ox). Ils sont confinés dans un puits de potentiel infini limité par les plans d'abscisses $x = 0$ et $x = L$. On prendra l'origine des énergies potentielles $V = 0$ à l'intérieur du puits (pour $0 < x < L$). L'énergie potentielle est donc infinie à l'extérieur du puits (pour $x \leq 0$ et $x \geq L$). La température du gaz dans l'enceinte est notée T_{gaz} .

Données numériques

- Température du gaz dans la lampe : $T_{gaz} = 1000$ K
- Largeur de l'enceinte : $L = 10$ cm

Fonction d'onde d'un atome dans un état stationnaire

On recherche les fonctions d'onde associées aux états stationnaires d'énergie \mathcal{E} des atomes confinés dans un puits infini de largeur L , sous la forme $\Psi(x, t) = \phi(x)e^{-i\frac{\mathcal{E}t}{\hbar}}$.

8. Le spectre énergétique (ensemble des états énergétiques accessibles) d'un atome est-il continu ou discret ? Donner un ordre de grandeur de la masse m^* d'un atome de mercure Hg.
9. Écrire l'équation différentielle vérifiée par $\phi(x)$ pour $x \in]0, L[$. Écrire sans démonstration les conditions aux limites $\phi(x = 0)$ et $\phi(x = L)$. On rappelle que la fonction d'onde est continue.
10. En déduire l'expression des niveaux d'énergie des atomes dans le puits sous la forme $\mathcal{E}_n = n^2 \times \mathcal{E}_1$ où n est un entier supérieur ou égal à 1 et où on exprimera \mathcal{E}_1 en fonction de \hbar , m^* et L . Évaluer numériquement \mathcal{E}_1 .

Questionnements et découvertes autour de l'atome le plus simple de l'univers

Dans ce sujet, on propose d'étudier quelques étapes clés de l'étude des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

Modèle historique de Bohr de l'atome d'hydrogène (1913)

Dans le modèle planétaire de Bohr de l'atome d'hydrogène, l'électron (vu comme ponctuel en M) tourne autour de son proton (lui aussi ponctuel et supposé immobile en O) en décrivant une orbite circulaire de rayon $r = OM$ (figure ci-dessous). On note \vec{u}_z le vecteur unitaire normal au plan de l'orbite. L'électron est repéré par ses coordonnées polaires (r, θ) comme indiqué

sur la figure ci-dessous et $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$ est la base locale correspondante. On néglige l'interaction gravitationnelle entre l'électron et le proton.

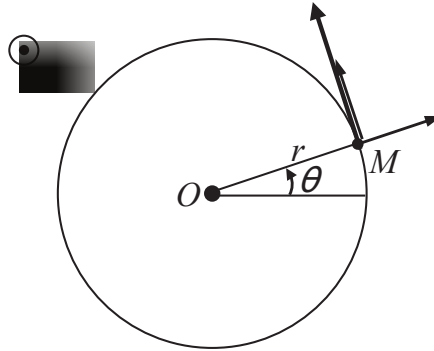


Figure – Trajectoire circulaire de l'électron autour du proton supposé immobile

11. Rappeler l'expression de la force électrique exercée par le proton sur l'électron.
12. Par l'application du théorème de la quantité de mouvement, déduire la norme v de la vitesse de l'électron en fonction entre autres du rayon r de l'orbite.
13. Rappeler l'expression de l'énergie potentielle électrostatique E_p de l'électron. Montrer que l'énergie cinétique E_c de l'électron vérifie : $E_c = -E_p/2$.
14. Exprimer la norme L du moment cinétique en O de l'électron en fonction de r , m_e , e , et ϵ_0 .

En 1913, Bohr a postulé que L est un multiple entier de \hbar en posant $L = n\hbar$, où n est un entier naturel strictement positif et où \hbar est la constante de Planck réduite. Pour de tels états du modèle de Bohr, dits stationnaires, l'électron, en mouvement circulaire uniforme, bien qu'accélééré, ne rayonne pas d'énergie.

15. De l'égalité $L = n\hbar$, déduire que la relation de quantification du rayon r_n de l'orbite caractérisée par l'entier n s'écrit sous la forme $r_n = a_B n^2$ avec a_B le rayon de Bohr, qu'on exprimera en fonction de m_e , e , ϵ_0 et \hbar .
16. En déduire que l'énergie mécanique E_n de l'électron vaut $E_n = -\frac{R_y}{n^2}$, avec R_y la constante énergétique de Rydberg.
17. Quelle est la signification du rayon de Bohr ? Donner la valeur de a_B en picomètres et celle de R_y en électron-volts.
18. Donner la vitesse v_n de l'électron sur l'orbite caractérisée par l'entier n . On l'exprimera en fonction de n , R_y et m_e . Donner la valeur numérique de v_1 . Le mouvement de l'électron vous semble-t-il relativiste ? Justifier.

Une résolution simplifiée de l'atome de Bohr par l'équation de Schrödinger (1926)

On rappelle l'équation de Schrödinger pour une particule non relativiste de masse m décrite par la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ dans un champ d'énergie potentielle $E_p(\vec{r})$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}, t) + E_p(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t)$$

où \vec{r} désigne le vecteur position d'un point M quelconque de l'espace (M est repéré par ses coordonnées cartésiennes, cylindriques ou sphériques, d'origine O) et Δ est l'opérateur Laplacien.

19. On s'intéresse aux états stationnaires d'énergie E de l'électron de l'atome d'hydrogène : on note $\Psi(\vec{r}, t) = \kappa(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}$.

Écrire l'équation de Schrödinger indépendante du temps concernant la partie spatiale de la fonction d'onde $\kappa(\vec{r})$ (On n'explicitera à ce stade ni la fonction énergie potentielle ni le Laplacien).

Afin de simplifier la résolution de l'équation obtenue en à la question précédente, nous nous limiterons à considérer que l'électron n'est spatialement détectable qu'en un lieu de points formé de cercles dans le plan d'équation $z = 0$, concentriques au point O où se trouve le proton (supposé ponctuel) et avec des rayons de valeurs quantifiées. Les points M où est évaluée la fonction d'onde sont ainsi repérés par leurs coordonnées polaires ($r = R, \theta$), d'axe Oz, avec r contraint à prendre des valeurs R discrètes (que l'on cherche à déterminer). $\kappa(\vec{r})$ est alors une fonction continue de la variable θ : on la notera $\kappa(\theta)$.

20. Expliciter la fonction énergie potentielle électrostatique de l'électron évoquée à la partie précédente et pour laquelle on impose $r = R$.
21. Sachant que $E_p = 2E$ (résultat déduit de la partie précédente), montrer que $\kappa(\theta)$ vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e R^2} \frac{d^2 \kappa(\theta)}{d\theta^2} = E \kappa(\theta)$$

Résoudre cette équation pour les états liés de l'électron en posant $\eta^2 = \frac{m_e R e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}$.

22. En remarquant que $\kappa(\theta + 2\pi) = \kappa(\theta)$, déterminer une relation de quantification des valeurs de R, puis des énergies E. Commenter ces résultats.

Spectre de raies de l'hydrogène

On rappelle que l'émission de lumière par un atome est due aux transitions entre deux états stationnaires (stationnaires au sens de Bohr, ou, au choix, au sens de la mécanique quantique (Schrödinger)).

23. Quelle est l'énergie du photon émis lors de la transition entre un état atomique d'énergie E_{sup} vers un état d'énergie plus faible E_{inf} ? Montrer dans le cas de l'atome d'hydrogène que la longueur d'onde $\lambda_{nn'}$ de la raie d'émission correspondant à la transition de l'état d'énergie E_n vers l'état d'énergie $E_{n'}$ (avec $n' < n$) vérifie la relation de Ritz $\frac{1}{\lambda_{nn'}} = R_H \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$.

On explicitera la constante R_H en fonction de R_y , h et c .

24. Calculer les valeurs numériques des longueurs d'onde des quatre premières raies d'émission de la série de Balmer prédites par la formule de Ritz, c'est-à-dire les raies correspondant aux transitions des états $n = 3, 4, 5, 6$ vers l'état $n' = 2$ (représentées et nommées dans la partie gauche de la figure ci-dessous dans la partie suivante). Le tableau ci-dessous indique les valeurs expérimentales établies en 1885.

Recopiez ce tableau sur votre copie en le complétant par les valeurs numériques précédemment calculées.

Les intervalles d'incertitudes expérimentales englobent-ils les valeurs de Ritz ?

Longueurs d'onde des premières raies de la série de Balmer :

Nom de la raie	H _α	H _β	H _γ	H _δ
λ_{Ritz}				
λ_{exp} (valeurs de 1885)	656,3 nm ± 0,3nm	486,1 nm ± 0,2 nm	434,0 nm ± 0,2 nm	410,2 nm ± 0,2 nm

Corrections relativistes de Sommerfeld (1916) : introduction de la constante de structure fine

Le modèle de Bohr fut un premier succès dans la prévision du spectre d'émission de l'hydrogène. Mais les progrès de la spectroscopie ont rapidement conduit à observer que certaines raies vues initialement comme monochromatiques présentaient en fait une structure fine sous la forme de multiplets de raies voisines. C'est le cas, par exemple, de la raie H_α qui fut observée comme un doublet par Michelson et Morley dès 1887, mais qui, plus tard, se révéla être formée de raies plus nombreuses. Sur la partie droite de la figure suivante se trouve la carte actuelle simplifiée des niveaux d'énergie et des multiplets de raies qui composent la raie H_α (noter le changement d'échelle : facteur de zoom ×104 par rapport au spectre de la série de Balmer à gauche). La première explication théorique de ces multiplets a été fournie par Sommerfeld en 1916 grâce à un traitement relativiste amélioré du modèle de Bohr utilisant la constante $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$, nommée constante de structure fine.

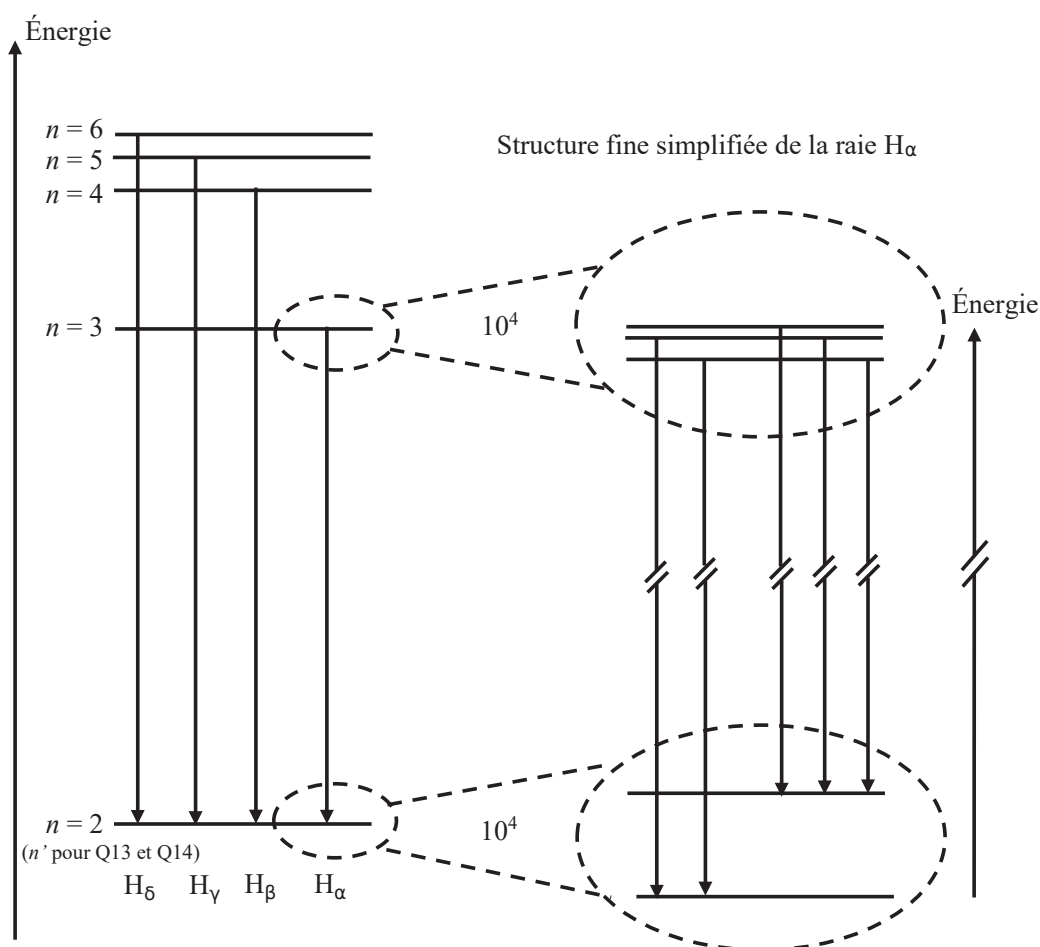


Figure – Premières raies de la série de Balmer (à gauche) et structure fine (simplifiée) de la raie H_α (à droite)

25. En explicitant R_y dans l'expression de v_n obtenue en première partie, donner α en fonction de v_1 et de c . En déduire la dimension de α
26. Donner la valeur numérique de α , puis celle de son inverse $1/\alpha$ (que l'on utilise bien plus volontiers).

Au terme de son calcul, Sommerfeld aboutit à l'expression des niveaux d'énergie $E_{n,l}$ suivants, indicés par deux entiers (n, l) avec $n \geq 1$ et $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$:

$$E_{n,l} = \frac{R_y}{n^2} \left(1 + \alpha^2 \frac{1}{n^2} \left(\frac{n}{l+1} - \frac{3}{4} \right) \right) \text{ où } \alpha \text{ est la constante de structure fine introduite ci-dessus. Trois années auparavant, Bohr avait trouvé l'expression suivante à un seul indice entier : } E_n = -\frac{R_y}{n^2}.$$

27. Commenter la formule de Sommerfeld en liaison avec la formule de Bohr et la faible valeur de α .
Combien de sous-niveaux d'énergie ce calcul prévoit-il pour les niveaux $n = 2$ et $n = 3$ de la formule de Bohr ?

28. Ces sous-niveaux constituent la structure fine de la raie H_α . En reproduisant sur votre copie la partie droite de la figure ci-dessus, identifier chacun de ces niveaux d'énergie par leurs indices (n, l) respectifs.
En déduire, en fonction de R_y et α , l'expression de l'écart $\Delta E_f = E_{2,1} - E_{2,0}$ entre les deux sous-niveaux $n = 2$.
Calculer la valeur numérique de ΔE_f en électron-volts.
29. On rappelle que le nombre d'onde σ d'une radiation est l'inverse de sa longueur d'onde. Exprimer en fonction de h , c , et ΔE_f , l'écart $\Delta\sigma = \sigma_a - \sigma_b$ des nombres d'onde σ_a et σ_b des radiations émises lors des deux transitions (a) et (b) suivantes :
(a) : obtenue par désexcitation depuis le niveau $(n = 3, l = 1)$ vers le niveau $(n = 2, l = 0)$
(b) : obtenue par désexcitation depuis le niveau $(n = 3, l = 1)$ vers le niveau $(n = 2, l = 1)$.
Calculer $\Delta\sigma$ en cm^{-1} , unité habituelle des spectroscopistes.
- Immédiatement après l'annonce du résultat négatif de leur expérience consacrée à confirmer l'existence de l'éther luminifère, Michelson et Morley mentionnèrent dans une publication l'observation de la raie H_α comme un doublet de nombre d'onde moyen $\sigma_m = 15237,40 \text{ cm}^{-1}$ et d'écart spectral $\Delta\sigma_{exp} = 0,360 \text{ cm}^{-1}$ (valeurs expérimentales de 1887).
30. De quelle couleur est ce doublet ? Calculer son écart relatif en nombre d'onde $\Delta\sigma_{exp}/\sigma_m$. Comparer cet écart relatif à celui du doublet jaune du sodium ($\lambda_1 = 589,0 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 589,6 \text{ nm}$).

Thermodynamique Statistique

Largeur Doppler d'une raie d'émission - partie thermodynamique statistique

Distribution des vitesses dans un gaz parfait unidimensionnel

(suite de la partie de physique quantique correspondante)

Énergie moyenne d'un atome

31. Évaluer l'ordre de grandeur du nombre quantique n_1 tel que $\mathcal{E}_{n_1} = k_B T_{gaz}$. Évaluer l'ordre de grandeur du rapport $\frac{\mathcal{E}_{n_1+1} - \mathcal{E}_{n_1}}{\mathcal{E}_{n_1}}$. En déduire que le spectre des énergies accessibles à un atome dans l'enceinte de la lampe peut être considéré approximativement continu pour les énergies dans le cadre de notre étude.
On se place dans le cadre de cette approximation.
32. Donner la relation $n(\mathcal{E})$ donnant l'expression du nombre quantique n en fonction de l'énergie \mathcal{E} de l'atome et de l'énergie de l'état fondamental \mathcal{E}_1 .
33. Exprimer dn le nombre d'états quantiques différents d'énergie comprise entre \mathcal{E} et $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$. On écrira le résultat sous la forme $dn = \rho(\mathcal{E})d\mathcal{E}$ où $\rho(\mathcal{E})$ est appelé densité des niveaux d'énergie.

On suppose que la distribution des vitesses des atomes est régie par la statistique de Boltzmann.

34. Exprimer, à un facteur multiplicatif près, la probabilité pour un atome d'être dans un état d'énergie \mathcal{E} .
35. Exprimer la probabilité $dP(\mathcal{E})$ pour un atome d'avoir une énergie comprise dans l'intervalle $[\mathcal{E}; \mathcal{E} + d\mathcal{E}]$ en fonction de dn et de la probabilité écrite au-dessus. Exprimer, à une constante multiplicative près, la densité de probabilité $f(\mathcal{E})$ définie par $dP(\mathcal{E}) = f(\mathcal{E}).d\mathcal{E}$.
36. Quelle est la signification de la relation $\int_{\mathcal{E}=0}^{+\infty} dP(\mathcal{E}) = 1$? À partir de cette relation, exprimer complètement $f(\mathcal{E})$ en fonction de \mathcal{E} et de $\beta = \frac{1}{k_B T_{gaz}}$.
37. Établir l'expression de la valeur moyenne de l'énergie $\langle \mathcal{E} \rangle$. Énoncer le théorème dont le résultat précédent n'est qu'un cas particulier. Exprimer la vitesse quadratique moyenne $u = \sqrt{\langle V_x^2 \rangle}$. Évaluer l'ordre de grandeur de u dans les conditions du problème.

Élargissement spectral par effet Doppler

Pour les applications numériques, on considère la raie verte du mercure de longueur d'onde dans le vide $\lambda_0 \approx 500$ nm.

38. Exprimer la fréquence ν_+ du rayonnement reçu par l'observateur, émis par un atome de vitesse $V_x = +u$. Exprimer de même ν_- , fréquence du rayonnement reçu par l'observateur, émis par un atome de vitesse $V_x = -u$. Exprimer $\Delta\nu_{DOP} = \nu_+ - \nu_-$. Évaluer l'ordre de grandeur de $\Delta\nu_{DOP} = \nu_+ - \nu_-$.

Comportement d'une population de dipôles dans un champ magnétique

Dipôles magnétiques

39. Définir le vecteur moment magnétique $\vec{\mu}$ associé à une boucle circulaire de courant de rayon R et d'axe de révolution Oz , parcourue par une intensité I , dans le cadre de l'approximation dipolaire (figure ci-dessous). On note \vec{e}_z le vecteur unitaire de l'axe Oz . Le sens de rotation directe autour de l'axe Oz est le sens d'orientation de l'intensité algébrique.
40. Expliquer pourquoi une sphère chargée, en rotation autour d'un axe passant par son centre, est elle-aussi caractérisée par un moment magnétique dont on précisera la direction et le sens (on ne demande pas le calcul du moment mais seulement la justification de son existence).

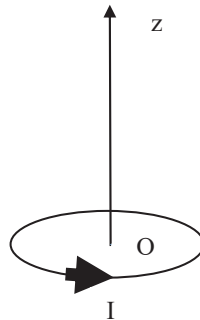


Figure – Boucle de courant

Dans le cas du proton (noyau d'hydrogène) qui tourne sur lui-même (rotation propre de vecteur de rotation $\vec{\Omega}$ autour d'un axe Oz), on peut lui associer un moment magnétique $\vec{\mu}_p$ colinéaire à $\vec{\Omega}$ et de norme μ_p .

41. Justifier par analyse dimensionnelle l'unité écrite dans le tableau de données.

Soit un dipôle magnétique de moment $\vec{\mu}$ placé en O dans un champ magnétique extérieur uniforme permanent $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$. On rappelle les expressions de l'énergie potentielle $E_{pot} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$ et du couple (moment de force) d'interaction $\vec{\Gamma}(\vec{O}) = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0$.

42. En déduire quelles sont les 2 positions d'équilibre d'un moment dipolaire magnétique, dans un champ magnétique extérieur uniforme \vec{B}_0 , en précisant les valeurs associées de l'énergie potentielle.

43. Évaluer la différence d'énergie en eV entre les deux configurations d'équilibre d'un noyau d'hydrogène soumis à un champ magnétique permanent de 1 tesla (ordre de grandeur typique en RMN).

44. Comparer cette valeur à celle de l'énergie thermique à 37 °C.

45. L'ordre de grandeur de l'énergie de liaison covalente de OH dans l'eau est de 5 eV et celui d'une énergie d'ionisation est de 13,6 eV. Justifier l'utilisation de la RMN en imagerie médicale, en considérant que la méthode fait passer le proton d'un état d'équilibre à l'autre.

Nous considérons qu'une population de dipôles, placés dans un champ magnétique extérieur \vec{B}_0 de 1 tesla, en équilibre thermique à la température T, obéit à la statistique de Boltzmann.

46. Rappeler, à un facteur multiplicatif près, l'expression de la probabilité d'occuper un état d'énergie E par un dipôle.

47. Évaluer le rapport des populations $\frac{N_+}{N_-}$, en équilibre thermique à la température T, N_+ étant la densité volumique de dipôles de plus grande énergie et N_- étant la densité volumique de dipôles de plus petite énergie (on admettra que l'on peut effectuer un développement limité à l'ordre 1).

48. À quelle orientation correspond la population la plus nombreuse à l'équilibre thermique ?
On note $\eta = \frac{N_- - N_+}{N_+ + N_-}$ la différence relative de population entre les deux niveaux.

49. Exprimer, à l'équilibre thermique, la différence relative $\eta = \frac{N_- - N_+}{N_+ + N_-} = \eta_0$ (toujours à l'ordre 1) en fonction de μ , k, T et B_0 .

50. Donner sa valeur numérique pour des protons placés dans un champ de 1 tesla, à une température de 37 °C et commenter.

Electrochimie

Stabilité du fer en solution aqueuse

Les espèces prises en compte sont : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$. On supposera que la concentration totale en espèce dissoute est de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'allure du diagramme E-pH du fer est donnée figure ci-dessous. On superpose en pointillé le diagramme E-pH de l'eau. On supposera les pressions égales à la pression standard, soit $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

51. Écrire les deux demi-réactions d'oxydoréduction dans lesquelles interviennent les couples de l'eau. En déduire les deux équations des deux droites en pointillés sur la figure ci-dessous de l'énoncé.

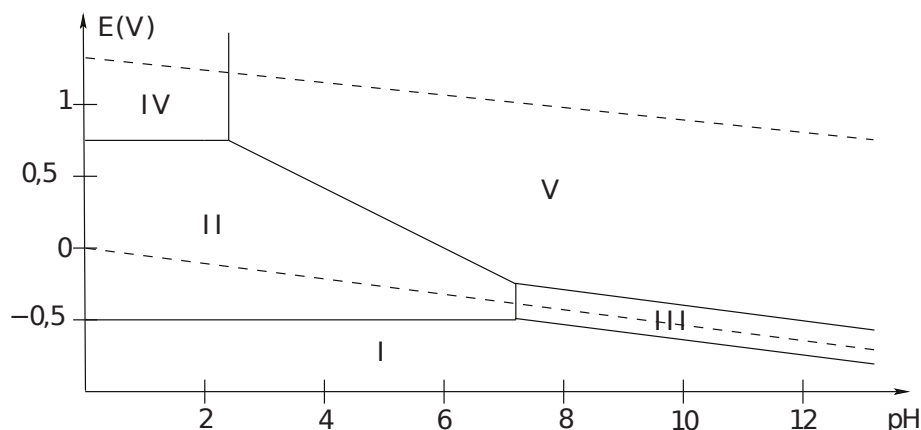


Fig. - Diagramme E-pH du fer.

52. Placer les différentes espèces du fer (numérotées de I à V), l'eau, le dioxygène et le dihydrogène.
 53. Déterminer la pente de la frontière entre les domaines II et V.
 54. Établir la valeur du pH de la frontière entre les domaines IV et V et vérifier cette valeur avec la figure ci-dessus.

Comme pour le fer, le cuivre qui constitue certains câbles classiques, peut s'oxyder par le dioxygène dissous dans l'eau. On doit donc le protéger. Pour y arriver, on utilise des anodes sacrificielles de fer.

55. Justifier l'utilisation du fer pour protéger le cuivre.

Lorsqu'on protège du cuivre par une anode en fer (méthode de l'anode sacrificielle), un courant de protection s'établit au niveau de la surface S du câble en cuivre. Sa densité surfacique de courant moyenne vaut $j = 0,05 \text{ A.m}^{-2}$.

56. Proposer deux autres méthodes de protection contre la corrosion en détaillant brièvement.
 57. Estimer la masse de fer nécessaire pour protéger un câble de cuivre de rayon $r = 1 \text{ cm}$ et de longueur $L = 1 \text{ km}$ pendant une durée de 10 ans.

La composition et les qualités du lait de brebis

Le lait est une substance très complexe, comportant un grand nombre d'espèces moléculaires différentes. Le principal sucre du lait est le lactose, molécule qui a un pouvoir rotatoire. Sous l'effet d'enzymes, le lactose est transformé en acide lactique. Par rapport au lait de vache, le lait de brebis contient plus de protéines, de lipides, de calcium et magnésium et la même quantité de lactose par litre.

Dosage du lactose par la méthode « officielle »

On utilise la méthode de Bertrand : on oxyde le lactose RCHO du lait par de la « liqueur de Fehling » (solution bleu foncé, assimilée à du sulfate cuivrique CuSO_4 en milieu basique $\text{pH} \approx 14$) en excès. Il se forme un précipité rouge brique d'oxyde de cuivre Cu_2O et des produits d'oxydation du lactose. Après élimination des ions cuivriques restants, on oxyde le précipité d'oxyde cuivreux Cu_2O par du sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. On dose ensuite les ions ferreux Fe^{2+} obtenus par le permanganate de potassium KMnO_4 (solution de couleur violette). Le résumé de ces opérations successives est sur la figure ci-dessous.

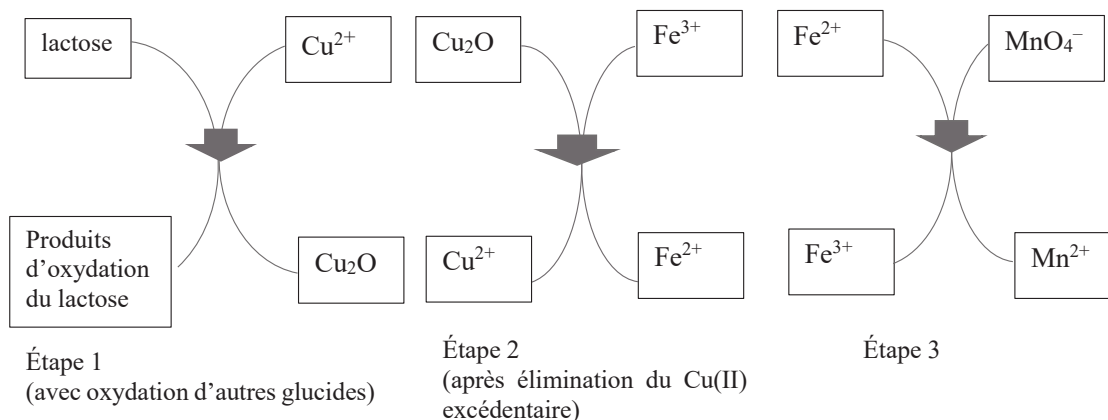


Figure - Les étapes de la méthode de Bertrand

58. Écrire les réactions chimiques des étapes 2 et 3. Calculer la constante de l'équilibre de l'étape 3 écrite pour une mole de permanganate MnO_4^- .

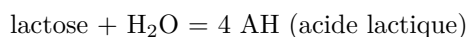
Le protocole est décrit ci-dessous. Verser dans un erlenmeyer de 200 mL, 40 mL de liqueur de Fehling fraîchement préparée avec 5 mL de lactosérum. Faire bouillir pendant 3 minutes. Laisser refroidir. On doit observer un liquide bleu qui surnage. Verser le liquide bleu et rincer le solide rouge avec de l'eau distillée bouillante. Laisser refroidir puis verser dans l'erlenmeyer une solution de sulfate ferrique acidifiée par de l'acide sulfurique. Agiter. On obtient une solution verte avec dissolution du précipité rouge. La solution obtenue est dosée par du permanganate de potassium de concentration molaire $C = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. La fin de réaction est repérée par la goutte de permanganate pour laquelle la solution prend une teinte rose.

59. Pourquoi dans le protocole doit-on s'assurer de la présence du liquide bleu surnageant ?
 Pourquoi faut-il préparer la solution de permanganate de potassium à la dernière minute ?
 Pourquoi faut-il isoler l'oxyde cuivreux et ne pas obtenir le produit sec ?
 Pourquoi la fin de réaction est-elle repérée par une couleur rose ?

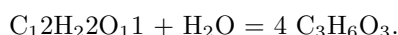
Les réactions de la première étape ne sont pas « stoechiométriques » par rapport au lactose car il y a plusieurs produits d'oxydation possibles et d'autres glucides. On utilise donc les tables de Bertrand, qui correspondent au protocole cité, construites expérimentalement pour diverses concentrations en lactose. Elles fournissent la masse m^* de lactose dans la prise d'essai à partir de la masse m de cuivre présent dans l'oxyde Cu_2O . La lecture de la table de Bertrand du protocole utilisé indique qu'une quantité de lactose égale à $m^* = 240 \text{ mg}$ dans la prise d'essai correspond à 67 mg de cuivre contenu dans Cu_2O .

60. Établir le lien entre la masse de cuivre contenue dans l'oxyde cuivreux et le volume de permanganate versé à l'équivalence. Quelle est la valeur du volume de permanganate versé pour obtenir l'équivalence pour un lait qui contient 48 g de lactose par litre ?

La fraîcheur d'un lait est liée à son acidité exprimée en degrés Dornic, sachant que 1 °D correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait et que plus le lait est frais, moins il est acide. Le lactose, de masse molaire 342 g.mol⁻¹, donne par hydrolyse de l'acide lactique AH de masse molaire 90 g.mol⁻¹ :



soit avec les formulations moléculaires :



C'est la présence d'acide lactique, de $\text{pK}_A = 3,9$ qui donne une saveur légèrement acide au lait frais. Un lait de brebis est considéré comme frais si son degré Dornic est inférieur ou égal à 18 °Dornic.

61. Le dosage de 10 mL d'un lait de brebis qui contient 48 g de lactose par litre est réalisé avec une solution de soude de concentration $1/9 = 0,111 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour obtenir le changement de teinte de l'indicateur coloré, on verse 2,1 mL de la solution titrante. En déduire l'acidité de ce lait en °Dornic. Est-il frais ? Pourquoi appelle-t-on cette solution titrante la soude Dornic ?
62. Le lait « tourne » quand son degré Dornic dépasse 18°. Quelle masse de lactose s'est-elle dénaturée par litre de lait quand le degré vaut 21 °D. Quel sera le degré Dornic si on laisse le lait (dosé à la question précédente) à l'air libre ?

On vit sur la Lune

Des données extraites de tables thermodynamiques sont indiquées dans le tableau ci-dessous. On suppose que les enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et les entropies standard de formation S_f° sont indépendantes de la température T dans les domaines d'étude, en l'absence de changement d'état.

Composé	Température de fusion en K	Enthalpie de fusion en kJ.mol ⁻¹	Température d'ébullition en K	Enthalpie d'ébullition en kJ.mol ⁻¹	Enthalpie standard de formation (kJ.mol ⁻¹) à 298 K	Entropie standard de formation (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) à 298 K
Si, <i>solide</i>	1683	46	2628	297		19
SiO ₂ , <i>solide</i>	1883	8	2503	8	- 910	40
O ₂ , <i>gaz</i>						205
H ₂ O		6				
Couple redox		O ₂ <i>gaz</i> / H ₂ O _{liq}	H ₂ O _{liq} / H ₂ <i>gaz</i>			
Potentiel standard E°		1,23 V	0,00 V			

La quantité d'électricité d'une mole de charges élémentaires appelée Faraday vaut : F = 96,5.10³ C.mol⁻¹.

Sources d'eau et production de dioxygène par électrolyse

Pour vivre sur la Lune, l'approvisionnement en eau est un besoin fondamental. Du côté face cachée de la Lune il y aurait de la « glace » qu'on pourrait donc exploiter. Au fond de certains cratères, dont la température est de l'ordre de $-230\text{ }^{\circ}\text{C}$, il y aurait de l'eau congelée mélangée au régolithe (couche de poussière) du sol. En mars 2010, on parlait d'un milliard de m^3 d'eau dans des cratères au pôle Sud de la Lune (ce qui ne représente que 10 % du lac Léman). La récupération de l'eau permettrait d'assurer la consommation humaine et l'arrosage des cultures. Par utilisation de panneaux solaires ou de réacteurs nucléaires embarqués depuis la Terre, on pourrait, par électrolyse de l'eau, produire de l'oxygène pour la respiration et de l'hydrogène qui serait un carburant de fusée pour le retour ou le départ vers Mars. Un projet américain récent, mais actuellement abandonné (provisoirement ?), souhaitait installer une base lunaire en 2020 dans laquelle habiteraient 4 Terriens qui seraient relayés au bout de 6 mois.

63. La respiration d'un homme nécessite environ $v = 1,6\text{ L}$ de dioxygène par minute. À quelle quantité de matière q cela correspond-il à la température de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et sous une pression de 1 bar ? Quelle quantité d'eau faudrait-il électrolyser pour assurer la respiration de 4 Terriens pendant 182 jours (6 mois) à la température de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et sous une pression de 1 bar ? Quelle quantité d'hydrogène pourrait-on stocker simultanément ?

La surtension anodique varie entre $0,5\text{ V}$ (sur du platine) et $1,6\text{ V}$ (sur du graphite). La surtension cathodique varie entre $-0,07\text{ V}$ (sur du platine) et $-0,4\text{ V}$ (sur du fer).

64. Écrire les réactions aux électrodes en précisant quelle est la cathode et quelle est l'anode. Quel est le choix d'électrodes le plus intéressant du point de vue énergétique ?
65. Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel.
66. On impose une tension de $3,8\text{ V}$ à une cellule d'électrolyse caractérisée par une résistance ohmique de 50 ohms .
- Que vaut l'intensité I du courant d'électrolyse dans la cellule ?
 - Quelle quantité q de dioxygène cet électrolyseur produit-il par minute de fonctionnement en supposant un rendement idéal ?
 - Quelle doit être la puissance minimale du générateur qui alimente la cellule ?
 - Quelle énergie sera fournie par les générateurs pour assurer la respiration des 4 habitants de la Lune pendant 182 jours ?

DONNÉES

Jonction Josephson & Stabilité du fer en solution aqueuse

- Masse d'un électron : $m = 9,1 \times 10^{-31}\text{ kg}$
- Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19}\text{ C}$
- Perméabilité magnétique du vide : $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}\text{ H.m}^{-1}$
- Constante de Planck : $h = 6,6 \times 10^{-34}\text{ J.s}$
- Rotationnel en coordonnées cartésiennes :

$$\vec{\text{rot}}\vec{f} = \left(\frac{\partial f_z}{\partial y} - \frac{\partial f_y}{\partial z}\right)\vec{e}_x + \left(\frac{\partial f_x}{\partial z} - \frac{\partial f_z}{\partial x}\right)\vec{e}_y + \left(\frac{\partial f_y}{\partial x} - \frac{\partial f_x}{\partial y}\right)\vec{e}_z$$

- Cosinus hyperbolique : $\cosh(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$
- Sinus hyperbolique : $\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$
- Élément cuivre :
 - Masse volumique : $\rho_{Cu} = 8,9 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
 - Conductivité électrique du cuivre : $\gamma_{Cu} = 6,0.10^7 \text{ m}^{-1}.\Omega^{-1}$
 - Température de fusion : $T_{fus} = 1356 \text{ K}$
 - Capacité thermique massique : $c_{Cu} = 390 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
- Masse volumique du diazote liquide : $\rho_{N_2} = 8,1 \times 10^2 \text{ kg.m}^{-3}$
- Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Élément fer :
 - Numéro atomique : $Z = 26$
 - Masse molaire : $M_{Fe} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$
 - Rayon atomique : $r_{Fe} = 124 \text{ pm}$
- Constante de Faraday : $F = 9,7 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$
- Produits de solubilité à 298 K :
 - $K_s(Fe(OH)_{2(s)}) = 7,9 \times 10^{-15}$
 - $K_s(Fe(OH)_{3(s)}) = 6,3 \times 10^{-38}$
- Potentiels rédox standards à 298 K :
 - $E^\circ(H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$
 - $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$
 - $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ V}$
 - $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$
 - $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V}$
 - $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0,34 \text{ V}$
 - à 25°, $\frac{RT}{F} \ln(x) = (0,06V) \times \log(x)$
- Masses molaire :
 - Baryum : 137 g.mol^{-1}
 - Arsenic : 75 g.mol^{-1}

La composition et les qualités du lait de brebis

- L'opérateur gradient d'une fonction $A(M,t)$ en situation unidimensionnelle vaut en coordonnées cartésiennes $\overrightarrow{\text{grad}}(A(z,t)) = \frac{\partial A(z,t)}{\partial z} \vec{e}_z$ et en coordonnées sphériques $\overrightarrow{\text{grad}}(A(z,t)) = \frac{\partial A(r,t)}{\partial r} \vec{e}_r$
- En coordonnées cartésiennes, l'opérateur divergence en situation unidimensionnelle vaut $\text{div}(A(\vec{z})) = \frac{dA(z)}{dz}$

- En optique de Gauss, la formule de conjugaison de position sur l'axe (point objet A, point image A') des deux plans de front conjugués à travers une lentille mince de centre optique O et de distance focale f est : $\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f}$

- On donne les potentiels standards des couples redox à 298 K :

Couple redox	produit d'oxydations des glucides/glucides	Cu ²⁺ /Cu ₂ O	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	O ₂ /H ₂ O	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺
E° en volts	Ordre de grandeur -0,2	0,04	0,77	1,23	1,51

- Sauf indications contraires, toutes les constantes d'équilibres chimiques en solutions aqueuses sont données à 298 K, température T à laquelle le produit ionique K_E de l'eau vaut 10^{-14} et la quantité $RT \cdot \ln(10)/F$ de la formule de Nernst vaut $0,06 \text{ V} \cdot \text{mol}^{-1}$. F représente le Faraday, c'est-à-dire la charge d'une mole de charges élémentaires e.

- Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

hydrogène M(H) = 1,0	carbone M(C) = 12,0	oxygène M(O) = 16,0
chlore M(Cl) = 35,5	calcium M(Ca) = 40,0	cuivre M(Cu) = 63,5

- La constante des gaz parfaits vaut $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- La charge élémentaire vaut $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.
- Le nombre d'Avogadro vaut $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Questionnements et découvertes autour de l'atome le plus simple de l'univers

- charge élémentaire : $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- charge de l'électron : - e
- charge du proton : + e
- masse de l'électron : $m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
- masse du proton : $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- rayon de Bohr : $a_B = 5,2919 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
- vitesse de la lumière dans le vide : $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- perméabilité magnétique du vide : $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$
- permittivité diélectrique du vide : $\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2} = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
- constante de Planck : $h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- constante de Planck réduite : $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- constante énergétique de Rydberg : $R_y = \frac{m_e}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = 2,1799 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
- l'électron-volt, unité d'énergie : $1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

On donne l'expression du Laplacien en coordonnées cylindriques : $\Delta f(r, \theta, z) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$ et l'expression de deux intégrales et leur valeur :

- pour tout réel $r_0 > 0$: $\int_0^{+\infty} r \exp(-r/r_0) dr = r_0^2$
- $\int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = \frac{4}{3}$.

Comportement d'une population de dipôles dans un champ magnétique

Constante de Boltzmann :	$k = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Facteur de Boltzmann associé à un système d'énergie E, en équilibre à la température T :	$\exp(-E/kT)$
Nombre d'Avogadro :	$N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Vitesse de la lumière dans le vide :	$c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Perméabilité du vide :	$\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$
Constante de Planck « réduite » :	$\hbar = h/(2\pi) = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
Masse de l'électron :	$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Charge de l'électron :	$-e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Rayon de l'orbite 1s du modèle de Bohr :	$r_B = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
Moment magnétique du proton :	$\mu_p = 1,4 \cdot 10^{-26} \text{ J.T}^{-1}$
Conductivité du cuivre :	$\sigma = 6,0 \cdot 10^7 \text{ S.m}^{-1}$
Développement limité de la fonction exponentielle autour de $x = 0$:	$\exp(x) = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + o(x^2)$