	Secrétariat Général Direction générale des ressources humaines Sous-direction du recrutement	<b>MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE</b>
---	---	---

## **Concours de second degré – Rapport de jury**

**Session 2011**

**AGRÉGATION**

**SCIENCES PHYSIQUES**

**OPTION PHYSIQUE**

Concours externe

Rapport de jury présenté par Jean-Yves DANIEL  
Doyen de l'inspection générale de sciences physiques et chimiques fondamentales et appliquées  
Président du jury

**Les rapports des jurys des concours sont établis sous la responsabilité des présidents de jury**

## Table des matières

Composition du jury.....	2
Avant-propos.....	3
Réglementation de la session 2011.....	5
Informations statistiques.....	6
Épreuves d'admissibilité .....	8
Rapport sur la composition de physique 2011.....	9
Rapport sur la composition de chimie 2011 .....	15
Rapport sur le problème de physique 2011.....	17
Épreuves d'admission .....	19
Rapport sur la leçon de physique.....	20
Rapport sur la leçon de chimie.....	24
Rapport sur l'interrogation portant sur la compétence « Agir en fonctionnaire de l'État et de façon éthique et responsable ».....	31
Rapport sur le montage de physique 2011.....	34
Sujets des épreuves orales de la session 2011 .....	41
Leçons de physique 2011 .....	42
Leçons de chimie 2011.....	44
Montages 2011.....	45
Sujets des épreuves orales de la session 2012.....	46
Leçons de physique 2012.....	47
Leçons de chimie 2012.....	49
Montages 2012.....	50

## Composition du jury

<b>M. Jean-Yves DANIEL</b>	Inspecteur général de l'éducation nationale Président du jury
<b>M. Pierre DESBIOLLES</b>	Inspecteur général de l'éducation nationale Vice-président du jury
<b>M. Michel VIGNERON</b>	Inspecteur d'académie - Inspecteur pédagogique régional Vice-président du jury
<b>Mme Marie BOURGAULT</b>	Inspectrice d'académie - Inspectrice pédagogique régionale
<b>Mme Corinne BOURSIER</b>	Maître de conférences
<b>M. Jean-Aristide CAVAILLES</b>	Professeur de chaire supérieure
<b>Mme Élisabeth CHARLAIX</b>	Professeure des universités
<b>M. Nicolas CHEYMOL</b>	Inspecteur d'académie - Inspecteur pédagogique régional
<b>Mme Véronique CHIREUX</b>	Professeure de chaire supérieure
<b>M. Jean-Paul CHOPART</b>	Professeur des universités
<b>Mme Valérie DECOME</b>	Professeure agrégée
<b>Mme Suzanne FAYE</b>	Professeure de chaire supérieure
<b>M. Jean-Jacques GREFFET</b>	Professeur des universités
<b>Mme Annie GUERILLOT</b>	Professeure de chaire supérieure
<b>M. David GUERY-ODELIN</b>	Professeur des universités
<b>Mme Marie GUITOU</b>	Maître de conférences
<b>M. Jean HARE</b>	Professeur des universités
<b>Mme Delphine HUMILIERE</b>	Professeure agrégée
<b>M. Julien LALANDE</b>	Professeur de chaire supérieure
<b>M. Jean-Christophe LARBAUD</b>	Inspecteur d'académie - Inspecteur pédagogique régional
<b>M. Alain MONANGE</b>	Professeur de chaire supérieure
<b>Mme Anne PANSU</b>	Professeure de chaire supérieure
<b>M. Luc PETIT</b>	Professeur des universités
<b>Mme Christelle POUX</b>	Professeure agrégée
<b>M. Philippe TORDJEMAN</b>	Professeur des universités
<b>M. Marc VINCENT</b>	Professeur de chaire supérieure
<b>Mme Gisèle VOLET</b>	Maître de conférences

## Avant-propos

Le nombre de postes ouverts au concours 2011 de l'agrégation externe de sciences physiques option physique est en diminution significative, de plus de 25% par rapport à celui de 2010, en passant de 102 à 75. Le nombre de candidats ayant composé est inévitablement aussi en diminution, comme par les années passées, de 17%, en passant de 620 à 515 candidats ayant composé aux trois épreuves écrites.

Il est probable, outre la baisse significative du nombre de postes, que la « mastérisation » et les changements dans le mode de recrutement des enseignants ont entraîné chez les étudiants une incertitude ou une attente, comme cela a déjà été signalé l'année passée.

Ainsi, un certain nombre d'étudiants, notamment des ENS, ont préféré « assurer » un parcours de recherche, en vue d'une thèse ou non, plutôt que de se lancer dans le concours de l'agrégation, muni du « seul » M2 dit d'enseignement.

En fin de compte, si la raréfaction du nombre de postes entraîne une augmentation significative de la barre d'admissibilité ainsi que de la moyenne totale du dernier admis, on constate que la « tête » du cru 2011 n'est pas aussi performante que celle de 2010. Le jury a en particulier remarqué à l'oral une baisse de l'aptitude expérimentale des candidats aussi bien en montage qu'en leçon (de physique et de chimie), liée sans doute à un manque de préparation, qui pourrait expliquer cette baisse d'aptitude, alors que cette dimension est pourtant essentielle à l'enseignement des sciences physiques et chimiques.

L'introduction d'une nouvelle épreuve « Agir en fonctionnaire de l'État et de façon éthique et responsable », ici liée à la leçon de chimie et à son sujet, qui avait entraîné moult réactions à sa parution et qui a nécessité un certain nombre d'adaptations, que ce soit dans le déroulement de l'oral ou (a priori) dans la préparation des candidats, semble avoir trouvé son mode de fonctionnement opérationnel (voir page 31 du présent rapport). Sans vouloir se prononcer au fond sur la pertinence de cette épreuve au sein d'un concours comme l'agrégation externe, il faut préciser que les simulations faites par le directoire du jury à partir des résultats qui auraient été obtenus sans cette épreuve et avec les anciens coefficients montrent qu'elle joue de façon très marginale sur les résultats de l'admission.

Notons par ailleurs que la proportion des femmes admises se maintient (35% cette année, 36% en 2010, 38% en 2009).

Le but du concours d'agrégation est de recruter des enseignants de grande qualité.

Cette exigence se manifeste globalement sur trois plans, qui sont ceux par exemple sur lesquels un évaluateur fondera son expertise lors d'une activité « en classe » :

- *scientifique*. Le candidat doit avoir une excellente maîtrise du programme des classes dans lesquelles il est susceptible d'enseigner, dans le secondaire et dans les classes préparatoires aux grandes écoles, mais aussi une bonne connaissance des sciences physiques et chimiques en général, pour pouvoir mettre en perspective son enseignement, être à même de faire face aux évolutions des programmes, et pour pouvoir répondre aux questions des élèves, auxquels il doit donner envie de se poser des questions, de comprendre les phénomènes naturels et le fonctionnement des appareils de haute technologie qu'ils utilisent tous les jours, comme une mémoire d'ordinateur, un GPS, ... Il doit donc maîtriser deux aspects indissociables de la physique : son côté expérimental, concret, technique, et son côté théorique, conceptuel, nécessitant l'utilisation d'outils mathématiques élaborés.

- *pédagogique*. Le candidat, s'il est reçu, devra animer une classe, interagir avec ses élèves, en pratiquant un mode d'interrogation qui les associe de façon personnalisée aux différentes étapes de la progression, afin de susciter au mieux leur investissement et d'évaluer in situ la pertinence de sa pratique. Il doit donc être un « communicant », au meilleur sens du terme, qui sache dialoguer, mettre en valeur et développer le potentiel de ses élèves, éveiller leur curiosité et leurs vocations par son enthousiasme pour les sciences, le plaisir du savoir partagé, l'exemplarité de son comportement.

- *didactique*. Le candidat doit être capable de faire des choix d'objectifs en fonction du sujet choisi et du niveau éventuellement imposé, de développer une progression rigoureuse, naturelle, articulée, à partir d'exemples pertinents, dans la recherche d'un équilibre entre théorique et expérimental adapté au type d'épreuve. Il doit savoir déterminer l'outil technique de l'information et de la communication (TIC) le mieux à même d'appuyer et d'illustrer son propos. Il doit garder à l'esprit que c'est l'activité intellectuelle et pratique

de ses élèves qu'il importe de développer, et qu'à ce titre, plutôt que d'agir en dépositaire incontestable d'un savoir intangible, il doit savoir être un accompagnateur d'élèves en initiation aux compétences fondamentales de la démarche scientifique.

Si l'on rapporte tout cela à un concours de recrutement comme l'agrégation, les épreuves écrites permettent une première sélection de nature scientifique (encore que la qualité de la forme et de l'orthographe soit très appréciée...) sur les connaissances des candidats et leur capacité à les mobiliser pour aborder et résoudre des questions nouvelles, en liaison avec des sujets tirés de la recherche récente.

L'oral, quant à lui, où le public scolaire est remplacé par une commission de professionnels faisant référence, doit permettre d'ajouter aux critères scientifiques les critères pédagogiques (adaptés à ce public très spécifique qu'est la commission), et didactiques évoqués, dont la qualité de réalisation est essentielle. Ainsi, chaque sujet de leçon (de physique ou de chimie) permet au candidat de présenter et d'expliquer des phénomènes (physiques ou chimiques), de présenter le cadre théorique dans lequel ils s'insèrent, de les illustrer par des expériences bien choisies ou des exemples concrets, et d'en montrer si possible des applications. Le jury est évidemment sensible à la qualité de la construction de la leçon, à sa rigueur et sa clarté. Il apprécie l'enthousiasme et la force de conviction. L'épreuve de montage est l'occasion pour le candidat de démontrer son habileté expérimentale, sa rigueur dans la définition et la réalisation du protocole expérimental, sa capacité à exploiter les résultats de mesure et à évaluer leur fiabilité.

Il faut le rappeler à chaque fois une fois : en leçon comme en montage, y compris dans la nouvelle épreuve « Agir », il n'existe pas de modèle attendu par le jury pour chacun des sujets proposés, et l'originalité est appréciée lorsqu'elle est maîtrisée. Les titres des sujets proposés évoluent progressivement de manière à laisser une plus grande liberté aux candidats dans leur choix de présentation. La liberté pédagogique de l'enseignant est la traduction dans l'enseignement de la liberté du chercheur dans la démarche scientifique.

Au bout du compte, le candidat à l'agrégation de sciences physiques et chimiques devra avoir à l'esprit les grands objectifs qui sont ceux de sa discipline :

- promouvoir les vocations scientifiques et techniques dont notre pays a besoin, alors que sa matière première essentielle est la grise, afin de garder sa place dans le concert concurrentiel des nations ;
- faire acquérir par le plus grand nombre cette culture scientifique et technique contenant en elle-même les moyens de son propre dépassement, dont tout citoyen a besoin pour comprendre les grands enjeux du développement moderne et agir en responsabilité ;
- contribuer à la réussite scolaire de tous, par la mise en œuvre de moyens spécifiques faisant notamment appel à des qualités de réalisation concrètes, de sensibilité au « faire », d'aptitude à l'action sur le réel, qui ne sont pas nécessairement valorisées dans les parcours d'excellence « standard » actuels.

Serviteur de l'État ou assimilé, cadre du savoir, éducateur, le maître des sciences physiques et chimiques est d'abord un enseignant comme les autres.

Mais devant être celui qui va jusqu'au « cœur et à la moelle » d'un réel subtil, initié ainsi aux exigences de l'expérimental, artisan patient et passeur rigoureux d'une connaissance en évolution dans un monde qui change, ce maître ne saurait craindre de l'avenir quant à la pertinence de son rôle et de ses missions, même si les péripéties sociales et les modes du moment ne sont pas à la hauteur de cette légitimité. Contrairement à ce qu'affirment les dogmatiques, la connaissance du réel n'est pas achevée, elle est en devenir permanent. Elle exige en particulier le recrutement tout aussi permanent de maîtres de sciences au plus haut niveau.

Tel est, aux côtés d'autres concours, le sens de l'agrégation de physique.

**Jean-Yves DANIEL**

Président du jury

Doyen de l'inspection générale de sciences physiques et chimiques

## **Réglementation de la session 2011**

Les textes officiels régissant les concours du second degré sont consultables sur le site internet du ministère de l'éducation nationale, rubrique SIAC 2.

Les programmes et les modalités de la session 2011 de l'agrégation externe de sciences physiques option physique sont consultables sur ce même site.

## Informations statistiques

75 places ont été mises au concours.

Le tableau ci-dessous donne des informations générales relatives à la sélection progressive des candidats au cours des épreuves, les valeurs des trois années précédentes étant rappelées à titre de comparaison.

	2011	2010	2009	2008
Inscrits	1409	1439	1455	1591
Présents aux trois épreuves	515	620	663	748
<b>Admissibles</b>	<b>168</b>	<b>229</b>	<b>255</b>	<b>253</b>
Barre d'admissibilité	57,8/120	49,8/120	50,2/120	53/120
Moyenne générale du candidat classé premier	15,42/20	19,56/20	16,54/20	18,35/20
Moyenne générale du dernier candidat reçu	9,66/20	9,33/20	9,85/20	10,1/20
<b>Admis</b>	<b>75</b>	<b>102</b>	<b>112</b>	<b>112</b>

### EPREUVES ECRITES

Moyenne sur 20 du premier candidat admissible : .....19,33

Moyenne sur 20 du dernier candidat admissible : .....9,63

Nature de l'épreuve écrite	Moyenne des candidats ayant composé	Moyenne des candidats admissibles
Composition de physique	6,89	13,07
Composition de chimie	9,49	13,69
Problème de physique	7,35	12,93

### EPREUVES ORALES

Nature de l'épreuve orale	Moyenne des candidats présents aux épreuves orales	Écart-type
Leçon de physique	7,83/20	4,37/20
Leçon de chimie	5,83/15	3,22/15
Agir en fonctionnaire	2,81/5	1,25/5
Montage de physique	7,23/20	4,41/20

Nature de l'épreuve orale	Moyenne des candidats admis	Écart-type
Leçon de physique	10,8/20	3,56/20
Leçon de chimie	7,23/15	3,05/15
Agir en fonctionnaire	3,23/5	1,19/5
Montage de physique	9,52/20	4,06/20

**Répartition par date de naissance des candidats**

Année de naissance	Nombre d'admissibles	Nombre d'admis
1990	1	0
1989	4	3
1988	22	14
1987	31	18
1986	17	10
1985	6	4
1984	8	5
1983	6	1
1982	6	3
1981	3	2
1980	3	2
1979	9	3
1978	8	1
1977	3	1
1976	3	0
1975	3	2
1971 à 1974	21	5
antérieure à 1971	14	1

**Répartition par profession**

Profession	Nombre d'admissibles	Nombre d'admis
Étudiant	58	31
Élève d'une ENS	23	17
Élève IUFM 1 <sup>ère</sup> année	7	2
Certifié et PLP	59	16
Autre enseignant MEN	7	2
Autres ministères	3	0
Hors fonct. publique/sans emploi	10	7
Autre	1	0

**Répartition par sexe**

	Nombre d'admissibles	Nombre d'admis
Hommes	105	49
Femmes	44	26

## **Épreuves d'admissibilité**

Les épreuves se sont déroulées du 29 au 31 mars 2011.  
L'intégralité des sujets des épreuves écrites d'admissibilité sont consultables  
sur le site internet du ministère de l'éducation nationale, rubrique SIAC 2.

SESSION 2011

---

AGRÉGATION  
CONCOURS EXTERNE

Section : **SCIENCES PHYSIQUES**  
Option A : **PHYSIQUE**

COMPOSITION DE PHYSIQUE

Durée : 5 heures

---

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

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

*Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.*

*De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB : Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.**

**Tournez la page S.V.P.**

## Introduction

En décembre 2009 a eu lieu, sous l'égide des Nations-Unies, la Conférence de Copenhague, dont le but était de poser des résolutions qui permettraient de contenir le réchauffement climatique.

Dans les débats sur ce sujet, il apparaît un accusé principal : le dioxyde de carbone anthropique, c'est-à-dire dégagé dans l'atmosphère par l'ensemble des activités humaines.

Ce problème se propose d'étudier de façon succincte, d'abord, dans la partie I), les particularités de la molécule de dioxyde de carbone qui font qu'elle participe à l'effet de serre, puis, dans la partie II), l'effet de serre lui-même en introduisant un modèle élémentaire permettant de mettre en évidence l'effet d'une augmentation de la teneur en dioxyde de carbone de l'atmosphère sur la température de la Terre.

Ces deux parties sont très largement indépendantes.

### Valeurs numériques utiles :

charge élémentaire	$e$	$= 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
unité de masse atomique	u.m.a.	$= 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$
perméabilité magnétique du vide	$\mu_0$	$= 4\pi \times 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$
constante de Boltzmann	$k_B$	$= 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
célérité de la lumière dans le vide	$c$	$= 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
constante de Planck	$h$	$= 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
constante de Planck réduite	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$= 1,06 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
constante de Stefan	$s$	$= 5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$
flux surfacique solaire moyen	$\varphi_S$	$= 3,42 \times 10^2 \text{ W.m}^{-2}$
rayon moyen de la Terre	$R_T$	$= 6,37 \times 10^6 \text{ m}$
albédo moyen de la Terre	$\alpha$	$= 0,30$
nombre d'Avogadro	$N_A$	$= 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

### Valeurs numériques relatives à la molécule CO :

distance internucléaire C-O	$r_0$	$= 1,13 \times 10^{-10} \text{ m}$
fréquence propre d'élongation	$\nu_0$	$= 6,425 \times 10^{13} \text{ Hz}$

### Valeurs numériques relatives à la molécule CO<sub>2</sub> :

distance internucléaire C-O	$r_0$	$= 1,16 \times 10^{-10} \text{ m}$
fréquence propre du mode (A)	$\nu_A$	$= 7,042 \times 10^{13} \text{ Hz}$
fréquence propre du mode (T)	$\nu_T$	$= 2,000 \times 10^{13} \text{ Hz}$

**Une expression utile :**

Soit une distribution globalement neutre de charges électriques, caractérisée par son moment dipolaire électrique  $\vec{p}(t)$ . Si  $\vec{p}(t)$  oscille de façon harmonique à la pulsation  $\omega$  en gardant une direction  $\vec{e}$  constante (alors donc  $\vec{p}(t) = p_0 \cos \omega t \vec{e}$ ), et à la condition que l'étendue spatiale de cette distribution soit très inférieure à la longueur d'onde de l'onde électromagnétique émise, on rappelle que la puissance moyenne rayonnée par ce dipôle est :

$$\langle \mathcal{P}_{ray} \rangle = \frac{\mu_0 \omega^4 p_0^2}{12\pi c} \quad (1)$$

Le candidat pourra utiliser cette expression quand il le souhaitera au cours du problème, sans chercher à la justifier.

**Notations principales utilisées dans ce problème :**

**Partie I)**

- $\varepsilon_0$  : permittivité absolue du vide
- $V(r)$  : énergie potentielle d'une molécule diatomique exprimée en fonction de la distance  $r$  entre les noyaux de ses atomes
- $k$  : constante énergétique d'élongation
- $r_0$  : longueur d'équilibre de la liaison
- $m$  : masse réduite des deux atomes d'une molécule diatomique
- $\omega_0$  : pulsation propre de vibration de la molécule diatomique
- $q$  : charge atomique écrantée
- $\tau_E$  : temps de relaxation relatif à l'énergie vibrationnelle d'une molécule isolée
- $n^*$  : densité particulière en molécules d'un gaz
- $l^*$  : libre parcours moyen
- $\tau_C$  : durée de vie moyenne d'un état excité limitée par les collisions
- $m_C$  : masse de l'atome de carbone 12
- $m_O$  : masse de l'atome d'oxygène 16
- $\Gamma$  : constante énergétique de torsion de la molécule  $\text{CO}_2$
- $\omega_A$  : pulsation propre du mode de vibration d'élongation (A) de la molécule  $\text{CO}_2$
- $\omega_S$  : pulsation propre du mode de vibration d'élongation (S) de la molécule  $\text{CO}_2$
- $\omega_T$  : pulsation propre de torsion de la molécule  $\text{CO}_2$
- $E_0$  : amplitude du champ électrique, pour une onde plane, progressive et harmonique polarisée rectilignement.
- $\mathcal{P}_{abs}(\omega)$  : puissance moyenne absorbée par une molécule plongée dans un rayonnement de pulsation  $\omega$
- $s_{//}(\omega)$  : section efficace d'absorption pour une onde de pulsation  $\omega$  polarisée parallèlement à l'axe de la molécule
- $s(\omega)$  : section efficace moyenne d'absorption à la pulsation  $\omega$
- $\hbar$  : constante de Planck réduite
- $n$  : nombre quantique vibrationnel
- $\vec{L}$  : moment cinétique de la molécule
- $l$  : nombre quantique relatif au moment cinétique
- $B$  : constante de rotation de la molécule

## Partie II)

$N_1, N_2$	: populations respectives des niveaux (1) et (2)
$\omega_{12}$	: pulsation de la transition entre les niveaux (1) et (2)
$u$	: densité volumique d'énergie du rayonnement électromagnétique
$u_\omega(\omega)$	: densité spectrale d'énergie volumique à la pulsation $\omega$
$B_{12}, A_{21}, B_{21}$	: coefficients d'Einstein relatifs respectivement à l'absorption, à l'émission spontanée et à l'émission induite
$d\Omega$	: angle solide élémentaire
$L_\omega(\omega, T)$	: luminance spectrale du rayonnement d'équilibre thermique de température $T$
$\varphi_\omega(\omega, T)$	: densité spectrale de flux surfacique du rayonnement d'équilibre thermique de température $T$
$\varphi(T)$	: flux radiatif surfacique du rayonnement d'équilibre thermique de température $T$
$\sigma$	: constante de Stefan
$\chi$	: section efficace totale d'absorption relative à un rayonnement polychromatique
$b$	: coefficient d'absorption surfacique
$\Phi_S$	: « constante solaire » : flux surfacique du rayonnement solaire au niveau de l'orbite terrestre
$\theta_S$	: demi-angle sous lequel le Soleil est vu de la Terre
$T_S$	: température de surface du Soleil
$\alpha$	: albédo terrestre
$R_T$	: rayon de la Terre, assimilée à une sphère
$T_T$	: température moyenne du sol terrestre
$\varphi_T$	: flux radiatif surfacique moyen émis par le sol terrestre
$\varphi_S$	: flux radiatif surfacique solaire moyen reçu par le sol terrestre.
$H$	: épaisseur de la troposphère
$T(z)$	: température de l'atmosphère à l'altitude $z$
$\varphi_M(z), \varphi_D(z)$	: flux radiatifs respectivement montant et descendant, d'origine terrestre, à l'altitude $z$
$d\varphi_R$	: flux radiatif surfacique rayonné par une couche élémentaire d'atmosphère
$A$	: coefficient d'effet de serre

## I) Absorption du rayonnement infrarouge par des molécules simples

### I)-A Modélisation classique des oscillations d'une molécule diatomique

On considère une molécule diatomique électriquement neutre formée des deux atomes ( $A_1$ ) et ( $A_2$ ), dont les noyaux sont assimilés à deux points matériels  $P_1$  et  $P_2$ , de masses respectives  $m_1$  et  $m_2$ , de charges respectives  $Z_1e$  et  $Z_2e$ . On note  $\vec{r} = \overrightarrow{P_1P_2}$  et  $r = P_1P_2$ . Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les états stationnaires électroniques sont déterminés pour  $\vec{r}$  fixé. On obtient ainsi une série d'états stationnaires électroniques, paramétrés par la valeur de  $r$  choisie, d'énergies croissantes  $E_{el1}(r)$ ,  $E_{el2}(r)$ , ... . Quand  $r$  varie, la fonction d'onde électronique d'un état stationnaire ( $j$ ) donné s'adapte instantanément à chaque variation de  $r$ , et ainsi son énergie est bien  $E_{elj}(r)$ , et l'énergie totale de la molécule dans cet état

électronique ( $j$ ) peut donc s'écrire sous la forme :  $E = E_{elj}(r) + \frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\epsilon_0r} + E_{CN}$ , où  $E_{CN}$

représente l'énergie cinétique des deux noyaux. La quantité  $V_j(r) = E_{elj}(r) + \frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\epsilon_0r}$  apparaît alors comme l'énergie potentielle de la molécule, fonction de la distance entre les deux noyaux.

Dans la suite, on s'intéressera essentiellement à des molécules dans leur état électronique fondamental ( $j = 1$ ) : on pourra alléger les notations en notant simplement  $V(r) = V_1(r)$ .

Pour toutes les molécules stables, l'allure de  $V(r)$  est la suivante (figure 1) :

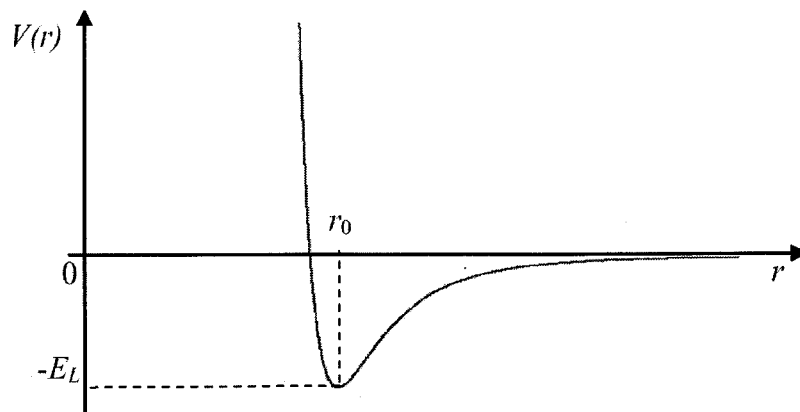


Figure 1 : Energie potentielle d'une molécule diatomique, fonction de la distance  $r$  entre les noyaux.

Dans cette partie, on travaille dans le cadre de la mécanique classique. On note  $G$  le barycentre de la molécule, assimilé au barycentre des deux noyaux  $P_1$  et  $P_2$ , on note  $\vec{r}_1 = \overrightarrow{GP_1}$  et  $\vec{r}_2 = \overrightarrow{GP_2}$ , si bien que  $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ .

- 1) a) Pour de faibles variations de  $r$  autour de  $r_0$ , justifier qu'il est légitime de poser :

$$V(r) = -E_L + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad (2)$$

en précisant comment la constante  $k$  est reliée à la courbe de  $V(r)$ .

- b) Quelle est la signification physique de  $E_L$  ?

- 2) La molécule est supposée isolée et est étudiée dans son référentiel barycentrique. On suppose les mouvements de  $P_1$  et de  $P_2$  unidirectionnels, par exemple selon la direction  $\vec{e}_z$  :  $\vec{r}_1 = -r_1 \vec{e}_z$  et  $\vec{r}_2 = r_2 \vec{e}_z$ . Ainsi,  $r = r_1 + r_2$ .  
Montrer que dans ces conditions, la distance internucléaire  $r(t)$  vérifie l'équation différentielle :

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + k(r - r_0) = 0 \quad (3)$$

où l'on exprimera  $m$  en fonction de  $m_1$  et  $m_2$ .

On notera  $\omega_0$  la pulsation des oscillations unidirectionnelles de  $r(t)$ .

La molécule considérée est désormais supposée polaire. La dissymétrie du nuage électronique fait que la molécule possède un moment dipolaire électrique, noté  $\vec{p}$ .

Pour interpréter ce moment dipolaire, on supposera une charge  $-q$  attachée à  $P_1$  et une charge  $+q$  attachée à  $P_2$  ( $+q$  est la charge résiduelle de l'atome ( $A_2$ ) de barycentre  $P_2$  résultant de l'écrantage de la charge nucléaire par le nuage électronique).

Pour les oscillations unidirectionnelles qui nous intéressent ici :  $\vec{p} = P_0 \vec{e}_z + q(r - r_0) \vec{e}_z$  :

- $\vec{P}_0 = qr_0 \vec{e}_z$  est le moment dipolaire statique de la molécule ;
- $\delta \vec{p} = q(r - r_0) \vec{e}_z$  est la variation du moment dipolaire lié au mouvement des noyaux.

On considère toujours la molécule isolée,  $r(t)$  effectuant des oscillations unidirectionnelles d'amplitude  $\Delta r$  ;  $\Delta p$  est l'amplitude correspondante des oscillations de  $\vec{p}$ .

- 3) Montrer que dans cette hypothèse d'oscillations harmoniques, l'énergie de cette molécule peut s'écrire sous la forme :  $E = -E_L + \frac{m\omega_0^2}{2q^2} (\Delta p)^2$ .

- 4) Justifier que l'énergie de cette molécule polaire ne peut rester constante, et varie en vérifiant l'équation différentielle :

$$\frac{dE}{dt} + \frac{E + E_L}{\tau_E} = 0 \quad (4)$$

et exprimer la constante de temps  $\tau_E$  en fonction de  $m$ ,  $\omega_0$ ,  $q$  et de constantes fondamentales.

- 5) a) Le bilan énergétique de la question précédente n'est valable que si le produit  $\omega_0 \tau_E$  obéit à une certaine relation d'ordre que l'on précisera.

b) Vérifier que c'est bien le cas pour la molécule de monoxyde de carbone CO pour laquelle :  $m_1 = m(\text{C}) = 12$  u.m.a. ;  $m_2 = m(\text{O}) = 16$  u.m.a. ;  $q = 3,60 \times 10^{-21}$  C ;

$$r_0 = 1,13 \times 10^{-10} \text{ m} ; \nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = 6,425 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

- 6) Montrer qu'on peut prendre en compte phénoménologiquement cet effet en modifiant l'équation différentielle (3) vérifiée par  $r(t)$  en :

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{m}{\tau} \frac{dr}{dt} + m\omega_0^2 (r - r_0) = 0 \quad (5)$$

et donner la relation existant entre  $\tau$  et  $\tau_E$ .

Si la molécule dans un état excité est une molécule d'un gaz, elle peut céder tout ou partie de son énergie à une autre molécule du gaz lors d'une collision. On rappelle que le libre parcours moyen d'une molécule dans un gaz s'évalue simplement à partir de la densité particulaire  $n^*$  de ce gaz et de la section efficace de collision  $\sigma_C$  entre molécules.

- 7) a) Evaluer numériquement le libre parcours moyen  $l^*$  d'une molécule dans du monoxyde de carbone gazeux sous la pression  $P = 1,0 \times 10^5$  Pa, à la température  $T = 300$  K, en prenant  $\sigma_C = 1,60 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>.
- b) En déduire une évaluation de la durée de vie moyenne  $\tau_C$  d'un état excité limitée par les collisions d'une molécule de monoxyde de carbone du gaz précédent ; comparer cette valeur à  $\tau_E$  et conclure.

## I)-B Modes propres d'oscillation de la molécule de dioxyde de carbone

La molécule de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  étudiée ici est supposée formée d'atomes des isotopes majoritaires :  $^{12}\text{C}$  et  $^{16}\text{O}$ . Dans son état fondamental, la molécule est rectiligne et symétrique, les distances internucléaires C-O sont égales à  $r_0 = 1,16 \times 10^{-10}$  m et l'énergie de la molécule est  $-\mathcal{E}_1$ .

On désigne par  $P_0$  le noyau de l'atome de carbone, de masse  $m_C$ , et  $P_1$  et  $P_2$  les noyaux respectifs des deux atomes d'oxygène, de même masse  $m_O$ .

Dans un état perturbé, les longueurs des deux liaisons deviennent respectivement  $r_1(t) = P_0P_1$  et  $r_2(t) = P_0P_2$ , la molécule peut cesser d'être rectiligne, et on note alors l'angle  $(\overrightarrow{P_1P_0}, \overrightarrow{P_0P_2}) = \theta$ , voir figure 4, page suivante.

Pour de faibles déformations, on admet que l'énergie potentielle de la molécule peut s'écrire sous la forme :

$$V(r_1, r_2, \theta) = -\mathcal{E}_1 + \frac{1}{2}k(r_1 - r_0)^2 + \frac{1}{2}k(r_2 - r_0)^2 + \frac{1}{2}\Gamma\theta^2 \quad (6)$$

où  $k$  et  $\Gamma$  sont des constantes positives.

Dans cette partie, la molécule est supposée isolée, et sera étudiée dans son référentiel barycentrique. Le barycentre de la molécule est noté  $G$ .

### I)-B-1) Modes propres d'élongation.

On suppose ici que la molécule reste rectiligne ( $\theta = 0$ ), de direction constante  $\vec{e}_z$  (elle ne tourne pas). On repère alors chaque atome par son déplacement selon  $\vec{e}_z$  par rapport à sa position d'équilibre dans le référentiel barycentrique, soit respectivement  $\xi_0$ ,  $\xi_1$  et  $\xi_2$ , voir figure 2 (N.B. : sur cette figure,  $\xi_2$  est négatif).

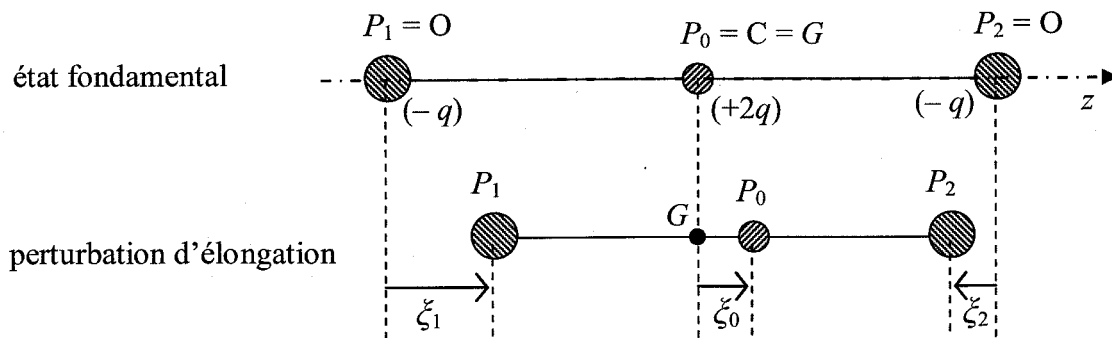


Figure 2 : déformation d'élongation de la molécule  $\text{CO}_2$

- 8) a) Etablir les équations différentielles vérifiées par  $\xi_0$ ,  $\xi_1$  et  $\xi_2$ , en négligeant ici toute cause d'amortissement.
- b) Quelle relation entre  $\xi_0$ ,  $\xi_1$  et  $\xi_2$  est imposée par le fait de travailler dans le référentiel barycentrique ?
- c) En déduire que  $\xi_1(t)$  vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2 \xi_1}{dt^2} + k \left( \frac{1}{m_O} + \frac{1}{m_C} \right) \xi_1 = -\frac{k}{m_C} \xi_2 \quad (7)$$

- 9) a) Définir ce que l'on appelle « mode propre d'oscillation » (d'élongation, ici) pour cette molécule décrite comme un système de trois points matériels. Justifier qu'il ne peut y avoir que deux modes propres d'élongation.  
 b) On trouve dans la littérature des schémas semblables à ceux de la figure 3, qui représentent les deux modes propres d'oscillations d'élongation (la molécule est représentée tous les quarts de période, les flèches représentant le sens de déplacement des atomes) :

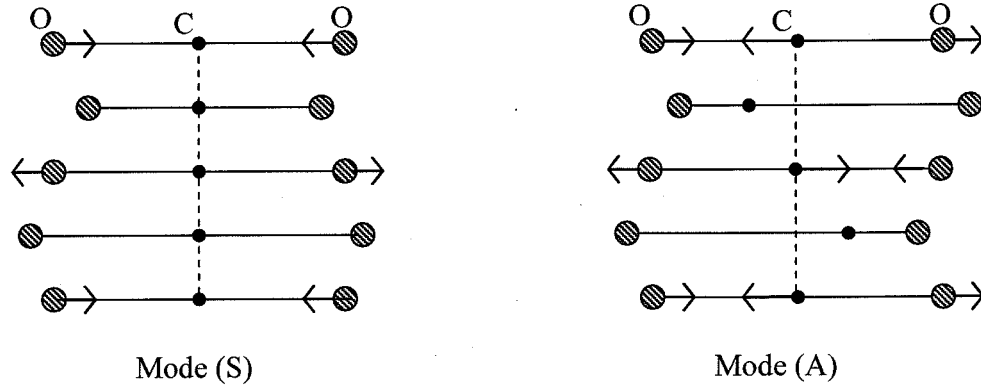


Figure 3 : modes propres d'élongation de la molécule CO<sub>2</sub>

Préciser pour chacun de ces modes la relation existant à chaque instant entre  $\xi_1$  et  $\xi_2$ , puis  $\xi_0$ . Déterminer leurs pulsations propres respectives  $\omega_S$  et  $\omega_A$  en fonction de  $k$ ,  $m_C$  et  $m_O$ .

- c) La fréquence  $\nu_A$  du mode (A) est mesurée égale à  $\nu_A = 7,042 \times 10^{13}$  Hz. Quelle est la fréquence  $\nu_S$  du mode (S) ?

### D)-B-2) Modes propres de torsion.

On considère ici un mouvement de la molécule (toujours supposée isolée) de moment cinétique barycentrique nul, dans le plan fixe ( $Gxz$ ) (figure 4) :

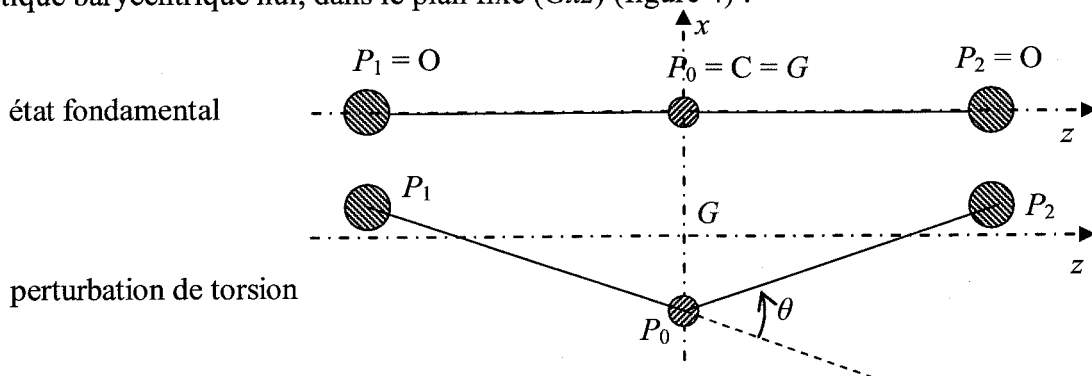


Figure 4 : déformation de torsion de la molécule CO<sub>2</sub>

Au cours de ce mouvement :

- les longueurs  $P_1P_0$  et  $P_0P_2$  restent constamment égales à  $r_0$  ;
- l'atome de carbone  $P_0$  se déplace uniquement sur l'axe  $Gx$ , sa coordonnée selon cet axe est notée  $x_0$  ;
- les atomes d'oxygène ont constamment la même coordonnée selon  $Gx$  :  $x_1 = x_2$ .
- l'angle de torsion  $\theta$  restant toujours très faible, les coordonnées selon  $Gz$  de  $P_1$  et  $P_2$  ne varient pratiquement pas : on pourra les supposer constantes.

- 10) a) Quelle relation entre  $x_0$ ,  $x_1$  et  $x_2$  est imposée par le fait de travailler dans le référentiel barycentrique ? Donner alors la relation existant entre  $x_1$ ,  $r_0$ ,  $\theta$ ,  $m_O$  et  $m_C$ .
- b) En déduire l'énergie cinétique de la molécule en fonction de  $\frac{dx_1}{dt}$ ,  $m_O$  et  $m_C$ .
- c) En déduire l'expression de la pulsation  $\omega_T$  de ces oscillations de torsion en fonction de  $G$ ,  $r_0$ ,  $m_O$  et  $m_C$  (on négligera de nouveau ici toute cause d'amortissement).

La fréquence correspondante est mesurée égale à  $\nu_T = 2,000 \times 10^{13}$  Hz.

- 11) Il existe un autre mode de vibration de torsion, semblable à celui étudié ici, qui possède exactement la même pulsation propre. Le décrire.

## I)-C Modélisation classique de l'absorption moléculaire dans l'infrarouge

### I)-C-1) Cas d'une molécule diatomique : application à la molécule CO

La molécule diatomique polaire étudiée dans la partie I-A (par exemple CO) est maintenant soumise à l'action d'une onde électromagnétique plane progressive et harmonique de pulsation  $\omega$  (mesurée dans le référentiel du laboratoire, supposé galiléen), du domaine de l'infrarouge :  $\omega$  et  $\omega_0$  sont donc d'ordres de grandeur comparables. On supposera cette onde polarisée rectilignement selon  $\vec{e}_z$ , alignée avec la molécule.

On admettra que l'action de cette onde sur le nuage électronique n'a pas d'effets notables dans cette étude, et qu'en particulier elle ne modifie pas l'expression (2) de l'énergie potentielle  $V(r)$  d'interaction entre les noyaux : on néglige donc toute polarisabilité électronique dans le domaine de fréquences considérées.

On suppose toujours une charge  $-q$  attachée à  $P_1$  et une charge  $+q$  attachée à  $P_2$  : tout se passe donc comme si le champ électrique de l'onde exerçait la force  $+q\vec{E}(P_2)$  sur l'atome ( $A_2$ ).

Les molécules considérées appartiennent à un milieu gazeux très dilué, qu'on pourra assimiler au vide du point de vue de l'électromagnétisme : en particulier, l'indice de réfraction sera pris égal à 1.

- 12) a) Justifier qu'il est légitime de supposer uniformes les champs électrique et magnétique de l'onde sur l'ensemble de la molécule.  
 b) Justifier que la force due au champ magnétique de l'onde s'exerçant sur une charge  $q$  est négligeable devant la force due au champ électrique.  
 c) Justifier que la force totale subie par la molécule peut alors être considérée comme nulle.  
 d) Soit  $\vec{E}(t)$  le champ électrique de l'onde au niveau de la molécule. Etablir que la puissance instantanée fournie par l'onde à la molécule (M) est :

$$\mathcal{P}_{onde \rightarrow (M)}(t) = \vec{E}(t) \cdot \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (8)$$

- 13) On se place désormais en régime harmonique, et on confond le référentiel barycentrique de la molécule et le référentiel du laboratoire. On note donc  $\vec{E}(t) = E_0 \cos(\omega t) \vec{e}_z$  le champ électrique de l'onde au niveau de la molécule. Si l'on pose  $\xi(t) = r(t) - r_0$  la réponse en élongation de la molécule, établir que :

$$\frac{d^2 \xi}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d\xi}{dt} + \omega_0^2 \xi = \frac{q}{m} E_0 \cos(\omega t) \quad (9)$$

- 14) a) Dédurre de la relation (9) la puissance moyenne  $\mathcal{P}_{abs}(\omega)$  absorbée par la molécule dans cette onde, exprimée en fonction de  $E_0$ ,  $\omega$ ,  $\omega_0$ ,  $\tau$ ,  $q$  et  $m$ .  
 b) Donner l'allure de la courbe de  $\mathcal{P}_{abs}(\omega)$  tracée en fonction de  $\omega$ .  
 c) Préciser la largeur en pulsation de la bande d'absorption, définie comme l'intervalle sur lequel  $\mathcal{P}_{abs}(\omega)$  est supérieure à  $\frac{\mathcal{P}_{abs}(\omega_0)}{2}$ .  
 d) En supposant que  $\tau$  a bien la valeur déterminée aux questions 4) et 6), donner la valeur numérique de la largeur en fréquence de la bande d'absorption. Ce résultat vous paraît-il réaliste ?

e) Le milieu gazeux est maintenu à la température  $T$  par un thermostat. Pour du monoxyde de carbone, à  $T = 300$  K, évaluer l'ordre de grandeur de l'élargissement en fréquence de la bande d'absorption dû à l'effet Doppler.

f) L'effet Doppler est-il le seul phénomène qui influe sur la largeur de la bande d'absorption dans un gaz ? Préciser une autre cause, déjà envisagée, de l'élargissement de la bande d'absorption dans un milieu gazeux.

g) En se référant à des valeurs numériques déjà calculées, montrer que pour le monoxyde de carbone gazeux soumis à un rayonnement infrarouge, la désexcitation par rayonnement (à l'origine de la diffusion Rayleigh) peut être complètement négligée dans les conditions atmosphériques : c'est ce qui sera supposé dans toute la suite de ce problème.

15) Section efficace d'absorption. On suppose ici l'onde électromagnétique harmonique de pulsation  $\omega$ , plane, progressive, la direction de propagation étant  $\vec{e}_x$ , et polarisée rectilignement selon  $\vec{e}_z$ .

a) On suppose pour commencer que la direction  $P_1P_2$  de la molécule est parallèle à la direction de polarisation de l'onde. En introduisant le vecteur de Poynting moyen de cette onde électromagnétique, définir, à partir de la puissance moyenne absorbée  $\mathcal{P}_{abs}(\omega)$  par la molécule, une section efficace d'absorption  $s_{//}(\omega)$  et donner son expression d'après le résultat de la question 14). Vérifier que :

$$s_{//}(\omega) = \frac{q^2 \tau}{mc \epsilon_0} \frac{1}{1 + (\omega_0 \tau)^2 \left( \frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2} \quad (10)$$

b) En supposant que  $\tau$  a bien la valeur déterminée aux questions 4) et 6), donner la valeur numérique de  $s_{//}(\omega_0)$  pour une molécule CO isolée et commenter cette valeur.

c) Les molécules considérées sont celles d'un gaz, si bien que leurs directions sont distribuées de façon isotrope. Définir alors une section efficace moyenne d'absorption  $s(\omega)$  par molécule et donner la relation simple existant entre  $s(\omega)$  et  $s_{//}(\omega)$ .

d) Si l'onde incidente n'est pas polarisée (lumière « naturelle ») doit-on modifier l'expression de  $s(\omega)$  ?

16) On considère une onde électromagnétique plane, harmonique, de pulsation  $\omega$ , progressive, se propageant selon la direction  $\vec{e}_x$  dans un milieu gazeux dilué, dont la concentration particulière en molécules absorbantes, supposée uniforme, est notée  $n^*$ . Ces molécules ont pour section efficace moyenne d'absorption  $s(\omega)$ . On définit l'intensité lumineuse de cette onde comme la norme de son vecteur de Poynting moyen.

a) En effectuant un bilan énergétique sur une tranche comprise entre les abscisses  $x$  et  $x + dx$ , montrer que :

$$I(x + dx) = I(x) - n^* s(\omega) I(x) dx \quad (11)$$

où  $I(x)$  désigne l'intensité lumineuse de l'onde à l'abscisse  $x$ .

b) L'intensité  $I_0 = I(x = 0)$  est connue. Dédire de la relation (11) la loi  $I(x)$ .

c) Sous quel nom est connue cette loi ?

### I)-C-2) : Absorption dans l'infrarouge par la molécule de dioxyde de carbone.

On reprend dans cette partie les notations de la partie I)-B. Les liaisons C=O sont polarisées : comme précédemment, on affecte à l'atome de carbone une charge  $+2q$  attachée à  $P_0$  et à chaque atome d'oxygène une charge  $-q$  attachée respectivement à  $P_1$  et  $P_2$ .

Comme dans la partie I)-C-1), la molécule  $\text{CO}_2$  est soumise à l'action d'une onde électromagnétique plane progressive et harmonique de pulsation  $\omega$ , du domaine de l'infrarouge. Dans un premier temps, on supposera cette onde polarisée rectilignement selon  $\vec{e}_z$ , qui est aussi la direction d'alignement  $P_1P_0P_2$  de la molécule. Le champ électrique a une amplitude  $E_0$ . On supposera donc que la perturbation de la molécule est seulement une perturbation d'élongation (l'angle de torsion  $\theta$  sera supposé toujours nul) et on repère comme au I)-B les positions des différents atomes par  $\xi_0$ ,  $\xi_1$  et  $\xi_2$ , voir figure 2, et on confond le référentiel barycentrique de la molécule et le référentiel galiléen du laboratoire.

- 17) Exprimer le moment dipolaire électrique  $\vec{p}(t) = p(t)\vec{e}_z$  de la molécule subissant une perturbation d'élongation en fonction de  $q$ ,  $m_O$ ,  $m_C$ ,  $\xi_1$  et  $\xi_2$ .
- 18) Déterminer la puissance instantanée reçue par la molécule de la part de l'onde ; montrer qu'on retrouve la relation (8).
- 19) En utilisant éventuellement la relation (7) et en introduisant un terme phénoménologique d'amortissement, montrer que  $p(t)$  vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2 p}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dp}{dt} + \omega_A^2 p = 2q^2 \frac{m_C + 2m_O}{m_O m_C} E_0 \cos(\omega t) \quad (12)$$

- 20) a) En s'aidant des résultats de la question 14), exprimer sans calculs supplémentaires la puissance moyenne  $\mathcal{P}_{abs}(\omega)$  absorbée par la molécule en fonction de  $E_0$ ,  $\omega$ ,  $\omega_A$ ,  $\tau$ ,  $q$ ,  $m_O$  et  $m_C$ .  
b) Justifier rapidement pourquoi la molécule  $\text{CO}_2$ , alors qu'elle possède deux modes propres d'élongation, n'absorbe dans l'infrarouge qu'autour d'une seule des deux fréquences propres.
- 21) a) Justifier rapidement qu'elle absorbe autour de sa fréquence propre de torsion (aucun calcul n'est demandé).  
b) Alors que la molécule de dioxyde de carbone possède trois fréquences propres de vibration distinctes, elle n'émet et n'absorbe dans l'infrarouge qu'autour de deux seulement de ces fréquences propres. Peut-on cependant par des mesures spectroscopiques mettre en évidence la troisième fréquence propre ?

L'étude expérimentale du spectre d'absorption infrarouge confirme l'existence de deux bandes d'absorption, mais elles sont considérablement plus larges que l'étude précédente le prévoyait. La figure 5 donne un tel exemple de spectre d'absorption du  $\text{CO}_2$  gazeux à la température de 300 K obtenu avec une faible résolution. Les ordonnées représentent la section efficace d'absorption, définie au sens de la relation (11) et exprimée en  $\text{cm}^2$ , et les abscisses le nombre d'ondes, exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ , dans l'intervalle  $[540 \text{ cm}^{-1}; 3500 \text{ cm}^{-1}]$ .

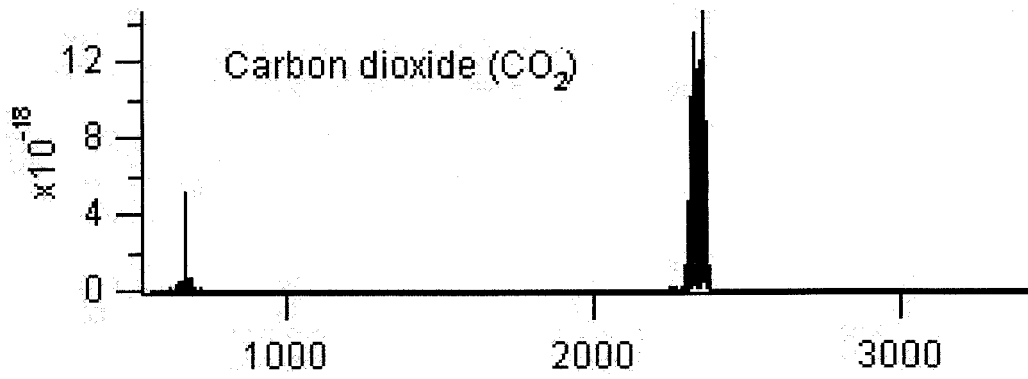


Figure 5 : spectre d'absorption du CO<sub>2</sub> dans l'infrarouge, en faible résolution.

- 22) Donner l'origine de chaque bande d'absorption, et les valeurs des longueurs d'ondes correspondantes.

*Quelques considérations élémentaires de mécanique quantique permettent d'interpréter cet élargissement des bandes d'absorption.*

## I)-D Spectres de vibration-rotation : description quantique

### I)-D-1) Quantification des énergies de vibration pure.

On revient ici à l'exemple introductif de la vibration unidirectionnelle de la molécule diatomique présentée dans la partie I)-A, dont on reprend les notations. En particulier, pour des faibles élongations de la liaison entre les deux atomes, on continue dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer à admettre l'expression simplifiée (2) de l'énergie potentielle de la molécule :

$$V(r) = -E_L + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$$

l'énergie totale de la molécule étant la somme de cette énergie potentielle et de l'énergie cinétique des noyaux.

La molécule apparaît donc comme un oscillateur harmonique de pulsation  $\omega_0$  ; on pourra poser  $k = m\omega_0^2$ , où  $m$  représente comme précédemment la masse réduite des deux noyaux.

La mécanique quantique précise alors que l'énergie de cet oscillateur harmonique est quantifiée, et que les valeurs propres de l'énergie sont :

$$E_n = -E_L + \hbar\omega_0\left(\frac{1}{2} + n\right) \quad (13)$$

où  $n$  est un entier positif ou nul. De plus, ces niveaux d'énergie de vibration unidirectionnelle (selon la direction  $\vec{e}_z$ ) sont non-dégénérés.

- 23) a) Quelle amplitude  $\Delta r_n$  peut-on attribuer à l'oscillation de la liaison dans l'état ( $n$ ) ?  
b) Effectuer en particulier l'application numérique pour  $\Delta r_0$  de l'état fondamental de vibration de la molécule CO, et discuter de la validité de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Un développement plus poussé de l'énergie potentielle  $V(r)$  de la molécule donnerait :

$$V(r) = -E_L + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 + \frac{1}{6}\gamma(r - r_0)^3 \quad (14)$$

où  $\gamma$  est une nouvelle constante.

- 24) Préciser le signe de  $\gamma$  d'après l'allure de la courbe  $V(r)$  donnée en figure 1.
- 25) D'après le résultat de la question 23), préciser la condition sur le nombre quantique  $n$  pour que l'approximation harmonique soit valable, c'est-à-dire que le terme anharmonique  $\frac{1}{6}\gamma(r - r_0)^3$  soit négligeable.

Dans la suite, on se limitera aux états de vibration pour lesquels cette condition est vérifiée, et il en existe effectivement.

### I)-D-2) Prise en compte de la rotation pour une molécule diatomique.

Dorénavant, la molécule précédente, toujours supposée isolée, peut être en rotation, et on note  $\vec{L}$  son moment cinétique barycentrique.

- 26) On se place dans cette question dans le cadre de la mécanique classique. Justifier que le mouvement des deux noyaux a lieu dans un même plan (ce sera dans la suite le plan  $(Gxy)$ ) et qu'alors  $\vec{L} = mr^2(t) \frac{d\theta}{dt}(t) \vec{e}_z$ , où  $\frac{d\theta}{dt}(t)$  désigne la vitesse angulaire instantanée de rotation de la molécule

Exprimer l'énergie cinétique de l'ensemble des deux noyaux en fonction de  $m$ ,  $r$ ,  $\frac{dr}{dt}$  et  $L = \|\vec{L}\|$ , puis donner l'expression de l'énergie mécanique de la molécule.

Au cours du mouvement de la molécule,  $r(t)$  reste voisin de  $r_0$ . Au même titre que pour  $V(r)$ , on peut effectuer un développement limité de la dépendance radiale de l'énergie mécanique en puissances de  $(r - r_0)$  jusqu'au premier ordre non nul. On obtient alors :

$$E = -E_L + \frac{1}{2} m \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{L^2}{mr_0^2} + \frac{1}{2} k(r - r_0)^2 - \frac{L^2}{mr_0^3} (r - r_0) \quad (15)$$

- 27) On rappelle que le moment cinétique est quantifié, les valeurs propres de  $L^2$  étant :

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad (16)$$

où  $l$  est un entier positif ou nul.

- a) En utilisant le résultat de la question 23), et en raisonnant sur les ordres de

grandeur, montrer que l'on a : 
$$\frac{\frac{L^2}{mr_0^3} (r - r_0)}{k(r - r_0)^2} \approx f(l, n) \left( \frac{\hbar}{mr_0^2 \omega_0} \right)^{3/2} \quad (17)$$

où  $f(l, n)$  est une fonction de  $l$  et  $n$  exclusivement que l'on précisera.

- b) En s'appuyant sur les valeurs numériques relatives à la molécule CO, évaluer la valeur maximale de  $l$  pour que le terme  $\frac{L^2}{mr_0^3} (r - r_0)$  de l'équation (15) puisse être négligé pour toute valeur de  $n$ . On supposera cette condition vérifiée dans la suite.

- 28) a) En déduire que, dans le cadre des hypothèses, l'énergie de la molécule est quantifiée par deux entiers positifs ou nuls  $n$  et  $l$ , avec :

$$E_{n,l} = -E_L + \hbar \omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr_0^2} \quad (18)$$

- b) Quelle dénomination peut-on donner à la grandeur  $mr_0^2$  ?

- c) Comparer, pour la molécule CO, les valeurs numériques de  $\hbar \omega_0$  et de  $\frac{\hbar^2}{mr_0^2}$ .

- d) En déduire l'allure du diagramme des niveaux de vibration/rotation de cette molécule.

- e) Définir et donner la signification physique puis la valeur numérique de la « température caractéristique de vibration »  $T_{vib}$  et de la « température caractéristique de rotation »  $T_{rot}$  de la molécule de monoxyde de carbone.

On désignera dans la suite par  $(n, l)$  un niveau d'énergie de la molécule caractérisé par ces deux entiers  $n$  (nombre vibrationnel) et  $l$  (nombre rotationnel). Les niveaux vibrationnels ne sont pas dégénérés, mais le niveau rotationnel caractérisé par le nombre quantique  $l$  a pour degré de dégénérescence  $(2l + 1)$ .

29) Quelle grandeur physique distingue deux états différents d'un même niveau  $(n, l)$  ?

Les molécules considérées (il s'agit de molécules de monoxyde de carbone) sont dans l'état gazeux, un thermostat maintient ce gaz à la température  $T_0 = 300$  K.

30) Les niveaux vibrationnels excités ( $n \geq 1$ ) sont-ils notablement peuplés ?

- 31) a) Quelle est, pour une molécule, la probabilité d'être dans un niveau de rotation de nombre quantique  $l$  ?  
 b) Quel est, à cette température  $T_0$ , le niveau rotationnel le plus peuplé ?

### I)-D-3) Absorption ou émission dans l'infrarouge par une molécule diatomique polaire.

La molécule diatomique précédente peut émettre ou absorber un photon, en passant d'un niveau  $(n, l)$  à un niveau  $(n', l')$  mais on rappelle que les seules transitions permises sont caractérisées par  $\Delta l = l' - l = \pm 1$  et  $\Delta n = n' - n = \pm 1$  ou 0. En effet, pour qu'une transition d'un état noté  $| (1) \rangle$  vers un autre état noté  $| (2) \rangle$  par émission ou absorption de lumière soit possible, il faut que l'élément de matrice  $\langle (2) | \mathbf{P} | (1) \rangle$ , où  $\mathbf{P}$  désigne l'opérateur associé au moment dipolaire de la molécule, soit non nul. On ne demande pas de justifier ce fait.

32) On note  $B = \frac{\hbar^2}{4\pi m r_0^2}$  la « constante de rotation » de la molécule considérée.

- a) Déterminer la valeur numérique de  $B$  relative à la molécule CO.  
 b) Montrer que la molécule considérée (par exemple CO) peut absorber dans deux bandes de fréquence, l'une située dans le domaine des ondes millimétriques, l'autre dans le domaine de l'infrarouge, et préciser, dans chaque bande, les expressions de la suite des fréquences pouvant être absorbées.

La figure 6 représente le spectre d'absorption de la molécule CO (état gazeux,  $T = 296$  K) dans une de ces bandes. La figure 6 bis en est un agrandissement de la partie centrale. En abscisses est porté le nombre d'ondes, exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ , et en ordonnées la section efficace d'absorption, définie au sens de la relation (11). Ce spectre semble dessiner deux ailes.

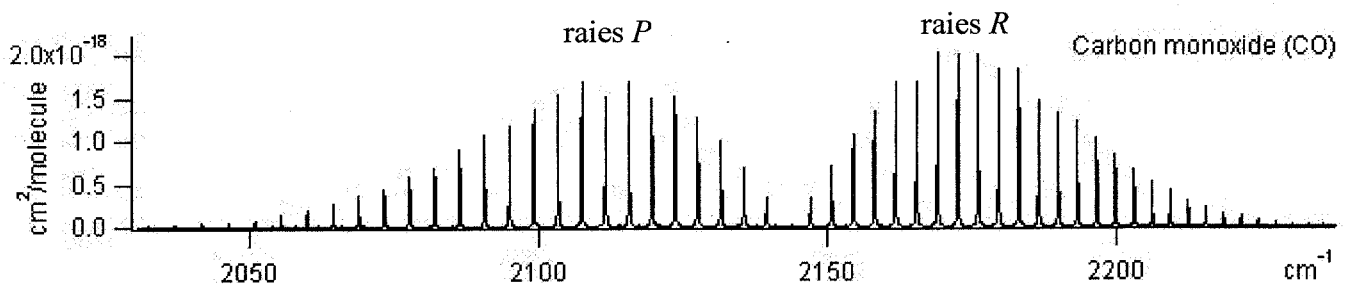


Figure 6 : spectre d'absorption de la molécule CO dans l'intervalle  $[2000 \text{ cm}^{-1}; 2250 \text{ cm}^{-1}]$

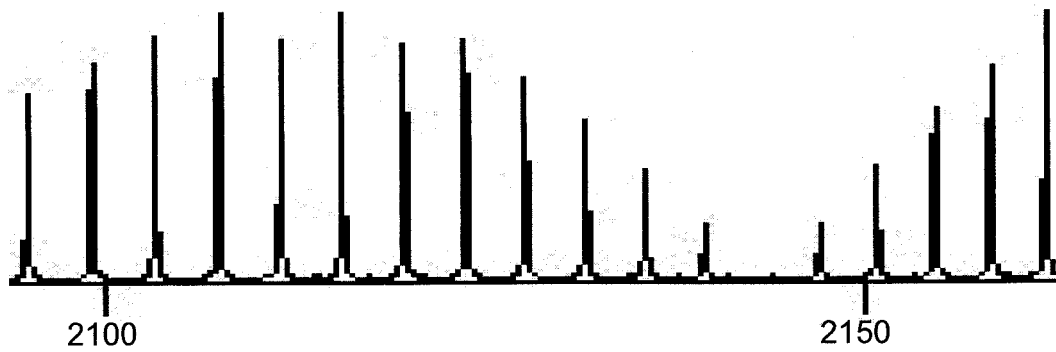


Figure 6 bis : agrandissement du spectre précédent autour de sa partie centrale

- 33) a) Au centre du spectre, il semble manquer une raie : interpréter.  
b) Evaluer la valeur numérique de  $B$  d'après ce graphique.  
c) Préciser ce qui distingue dans la transition  $(n, l) \rightarrow (n', l')$  l'aile gauche du spectre (raies  $P$ ) de l'aile droite (raies  $R$ ).  
d) Interpréter le maximum d'intensité de chaque aile. On pourra se référer au résultat de la question 31) b)  
e) L'espacement entre deux raies successives diminue quand le nombre d'ondes augmente. Proposer une interprétation qualitative.  
f) A la température ambiante, pourrait-on observer une émission de la molécule CO dans ce domaine spectral ?

**I)-D-4) Spectre d'absorption ou d'émission dans l'infrarouge de la molécule CO<sub>2</sub>.**

- 34) Au regard des réponses aux questions 8) à 11) et 17) à 22), et de l'expression (18) donnant l'énergie quantifiée d'une molécule diatomique, exprimer l'énergie de la molécule de dioxyde de carbone en fonction des grandeurs  $E_1$  (introduite dans l'expression (6)),  $\hbar$ ,  $\omega_A$ ,  $\omega_S$ ,  $\omega_T$ , de la grandeur  $J$  définie comme  $J = 2m_O r_0^2$  et de nombres quantiques à préciser.
- 35) a) Décrire succinctement à l'aide du modèle élémentaire développé pour la molécule CO le spectre d'absorption du CO<sub>2</sub> dans l'infrarouge, en précisant les valeurs numériques importantes.  
b) Peut-on prévoir une bande d'absorption dans le domaine millimétrique comme pour la molécule CO ?

## II) CO<sub>2</sub> et effet de serre.

### II)-A Coefficients d'Einstein

On considère ici une population d'un grand nombre  $N$  d'entités identiques (atomes ou molécules) pouvant exister uniquement dans deux niveaux notés (1) d'énergie  $E_1$  et (2) d'énergie  $E_2 > E_1$ , et on désigne respectivement par  $N_1(t)$  et  $N_2(t)$  les populations de ces niveaux à la date  $t$ . On admet de plus que les transitions d'un niveau à l'autre ne peuvent se faire que par émission ou absorption d'un photon et on note  $\omega_{12} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$ .

Ces entités sont placées dans un rayonnement électromagnétique, supposé dans un premier temps monochromatique, de pulsation  $\omega$  voisine de  $\omega_{12}$ , dont la densité volumique d'énergie, notée  $u(\omega)$ , est supposée homogène.

A la question 15), dans un modèle purement classique, on a relié la puissance absorbée par une molécule diatomique à sa section efficace  $s(\omega)$  d'absorption à la pulsation  $\omega$  et au vecteur de Poynting de l'onde incidente. Ce modèle est incompatible avec la quantification de l'énergie.

- 36) Admettons cependant que cette relation ait un sens au point de vue statistique : alors, pendant un intervalle de temps  $dt$ ,  $dN_{1 \rightarrow 2}$  entités passeront par absorption du niveau (1) au niveau (2). En calculant l'énergie absorbée pendant l'intervalle de temps  $dt$  par les  $N_1(t)$  atomes du niveau (1), grâce à la relation posée à la question 15) entre la puissance absorbée par un atome, le vecteur de Poynting de l'onde incidente et la section efficace  $s(\omega)$ , justifier que l'on peut écrire :

$$dN_{1 \rightarrow 2} = N_1(t) \beta(\omega) u(\omega) dt \quad (19)$$

et exprimer  $\beta(\omega)$  en fonction de  $s(\omega)$ ,  $\omega_{12}$ ,  $\hbar$  et  $c$ .

L'hypothèse d'un rayonnement parfaitement monochromatique n'est pas réaliste ; on suppose donc dorénavant l'énergie de l'onde répartie de façon continue en fréquence. Dans l'intervalle de pulsation  $[\omega, \omega + d\omega]$ , la densité spectrale d'énergie volumique est  $u_\omega(\omega)$ , c'est-à-dire que l'énergie volumique  $du$  comprise dans cet intervalle de pulsation est  $du = u_\omega(\omega) d\omega$ . Il faut donc transformer la relation (19) par l'intégrale :

$$dN_{1 \rightarrow 2} = N_1(t) \left( \int_\omega \beta(\omega) u_\omega(\omega) d\omega \right) dt \quad (20)$$

- 37) On considère que le rayonnement qui éclaire les entités considérées est caractérisé par une répartition en pulsation très régulière :  $u_\omega(\omega)$  varie peu en fonction de  $\omega$ , en particulier autour de  $\omega_{12}$ . Expliquer quelle caractéristique de la courbe  $\mathcal{P}_{abs}(\omega)$  et donc de  $\beta(\omega)$  permet d'écrire :

$$dN_{1 \rightarrow 2} = N_1(t) B_{12} u_\omega(\omega_{12}) dt \quad (21)$$

et exprimer le coefficient  $B_{12}$ , connu comme le coefficient d'Einstein relatif à la transition (1)→(2), en fonction d'une intégrale sur  $\beta(\omega)$ .

Dans sa théorie du rayonnement par les atomes (ou les molécules) de 1917, Einstein a décrit deux autres processus, faisant intervenir deux nouveaux coefficients :

**Tournez la page S.V.P.**

- le processus de l'émission spontanée : pendant l'intervalle de temps  $dt$ ,  $dN_{2 \rightarrow 1(es)}$  entités passeront par émission spontanée du niveau (2) au niveau (1), en émettant un photon, et :

$$dN_{2 \rightarrow 1(es)} = N_2(t)A_{21} dt \quad (22)$$

$A_{21}$  est le coefficient d'Einstein relatif à l'émission par désexcitation spontanée du niveau (2) au niveau (1) ;

- le processus de l'émission induite : plongées dans un rayonnement électromagnétique, pendant l'intervalle de temps  $dt$ ,  $dN_{2 \rightarrow 1(ei)}$  entités passeront, par émission induite par le rayonnement ambiant, du niveau (2) au niveau (1), en émettant un photon, et :

$$dN_{2 \rightarrow 1(ei)} = N_2(t)B_{21} u_\omega(\omega_{12}) dt \quad (23)$$

$B_{21}$  est le coefficient d'Einstein relatif à l'émission induite et  $u_\omega(\omega_{12})$  a la même signification que dans la relation (21).

- 38) Quelle relation très simple existe entre le coefficient  $A_{21}$  et le temps de relaxation  $\tau_E$  défini par la relation (4) ?
- 39) Quand les  $N = N_1(t) + N_2(t)$  entités sont placées dans un rayonnement électromagnétique, il s'établit rapidement un équilibre dynamique entre l'onde et la population d'entités. Etablir alors :

$$u_\omega(\omega_{12}) = \frac{A_{21}}{B_{21} \left( \frac{B_{12} N_1}{B_{21} N_2} - 1 \right)} \quad (24)$$

- 40) Supposons de plus qu'à la fois le rayonnement électromagnétique et les entités soient en équilibre thermodynamique avec un thermostat qui maintient pour l'ensemble la température  $T$ . Alors la loi de Planck impose la loi  $u_\omega(\omega)$  que l'on admettra :

$$u_\omega(\omega, T) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (25)$$

- a) Supposons les niveaux (1) et (2) non-dégénérés : quelle relation impose la loi de Boltzmann, à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$ , entre le rapport  $N_1 / N_2$  d'une part,  $\omega_{12}$  et  $T$  (et d'autres constantes nécessaires) d'autre part ?
- b) Dans le cadre des hypothèses, en particulier de l'équilibre thermodynamique, les relations (24) et (25) sont équivalentes pour  $\omega = \omega_{12}$ , et cela à toute température : en déduire la relation existant entre  $B_{12}$  et  $B_{21}$ , puis la relation entre  $A_{21}$ ,  $B_{21}$ ,  $\omega_{12}$  (et d'autres constantes nécessaires).
- c) Les relations précédentes entre  $B_{12}$ ,  $B_{21}$ ,  $A_{21}$  et  $\omega_{12}$  ont été établies dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique. Justifier qu'elles sont générales.
- d) Préciser quelles caractéristiques de la lumière émise distinguent l'émission spontanée de l'émission induite.
- e) Historiquement, le MASER (à ammoniac, en 1953) a été réalisé avant le LASER ; montrer que cela peut s'expliquer à l'aide de la relation entre  $A_{21}$ ,  $B_{21}$  et  $\omega_{12}$ .

## II)-B Quelques propriétés du rayonnement d'équilibre thermique

- 41) Décrire une situation dans laquelle règne, dans une portion d'espace, un rayonnement d'équilibre thermique à la température  $T$ .

On rappelle (ces résultats peuvent être utilisés sans justification) que :

- la densité spectrale d'énergie volumique de rayonnement d'équilibre thermique est :

$$u_{\omega}(\omega, T) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (25)$$

- ce rayonnement est isotrope : la densité spectrale d'énergie volumique correspondant à un rayonnement dans un angle solide  $d\Omega$  autour de la direction  $\vec{e}$  est :

$$du_{\omega}(\omega, T, d\Omega) = \frac{d\Omega}{4\pi} u_{\omega}(\omega, T)$$

- 42) a) Soit alors une surface immatérielle élémentaire  $dS$ . Quelle énergie de rayonnement comprise dans l'intervalle de pulsation  $[\omega, \omega + d\omega]$  traverse  $dS$  dans le sens de  $\vec{e}$ , dans l'angle solide  $d\Omega$ , pendant la durée  $dt$ ? On notera  $\theta$  l'angle entre la normale  $\vec{n}$  à  $dS$  et la direction  $\vec{e}$ , ces deux vecteurs pointant dans le même hémisphère, voir figure 7.

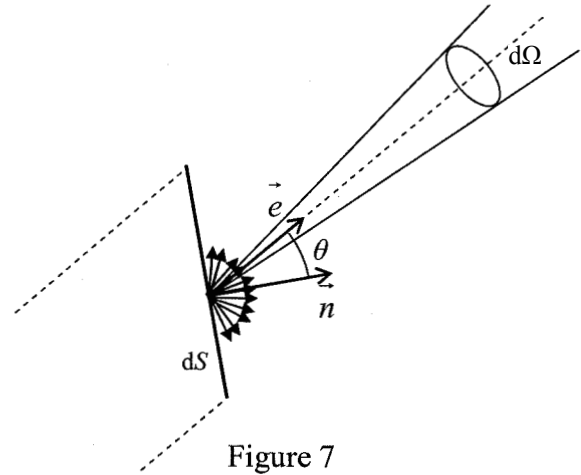


Figure 7

- b) En déduire que la puissance de rayonnement comprise dans l'intervalle de pulsation  $[\omega, \omega + d\omega]$  traversant  $dS$  dans le sens de  $\vec{e}$ , dans l'angle solide  $d\Omega$ , peut se mettre sous la forme :

$$d^3 \mathcal{P}_{\omega} = L_{\omega}(\omega, T) \cos \theta dS d\Omega d\omega \quad (26)$$

et exprimer la luminance spectrale  $L_{\omega}(\omega, T)$  en fonction de  $u_{\omega}(\omega, T)$  et de  $c$ , célérité de la lumière dans le vide.

- c) On rappelle que la valeur de l'angle solide compris entre deux cônes de demi-angles au sommet  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  est  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ . En déduire la puissance de rayonnement comprise dans l'intervalle de pulsation  $[\omega, \omega + d\omega]$  traversant  $dS$  dans le sens de  $\vec{n}$  (c'est-à-dire pour  $\theta \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right]$ ) sous la forme  $d^2 \mathcal{P}_{\omega} = \varphi_{\omega}(\omega, T) dS d\omega$  ; on exprimera  $\varphi_{\omega}(\omega, T)$ , densité spectrale de flux surfacique, en fonction de  $u_{\omega}(\omega, T)$  et de  $c$ .

L'intégration de la relation précédente sur toutes les valeurs de  $\omega$  comprises entre 0 et  $\infty$  donne la puissance totale du rayonnement d'équilibre thermique qui traverse  $dS$  dans le sens de  $\vec{n}$  : on trouve (ce calcul n'est pas demandé) :

$$\frac{d\mathcal{P}}{dS} = \int_{\omega=0}^{\infty} \varphi_{\omega}(\omega, T) d\omega = \varphi(T) = \sigma T^4 \quad (27)$$

C'est la loi de Stefan.  $\varphi(T)$  est le flux radiatif surfacique du rayonnement d'équilibre thermique à la température  $T$ ,  $\sigma$  est la constante de Stefan,  $\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2}$ , résultat qu'on ne cherchera pas à retrouver.

- 43) a) Donner la définition d'un corps noir.  
 b) Soit un corps noir à la température  $T$ . Rappeler, sans démonstration, les caractéristiques du rayonnement émis par ce corps noir.

Dans un rayonnement d'équilibre thermique à la température  $T$ , on place une fine couche partiellement absorbante (mais non réfléchissante) de très faible épaisseur  $\delta$ , caractérisée par une densité particulière  $n^*$  de centres absorbants identiques dont la section efficace d'absorption est  $s(\omega)$ .

On considérera que l'indice de réfraction de cette couche est égal à 1 : c'est un milieu gazeux dilué.

Soit une surface  $dS$  à la surface de cette couche. Elle reçoit, d'après la relation (26), dans l'angle solide  $d\Omega$  autour de la direction  $\vec{e}$  faisant l'angle  $\theta$  avec la normale à la couche et dans l'intervalle de pulsation  $[\omega, \omega + d\omega]$  la puissance de rayonnement :

$$d^3 \mathcal{P}_{\omega} = L_{\omega}(\omega, T) \cos \theta dS d\Omega d\omega \quad (\text{voir figure 8})$$

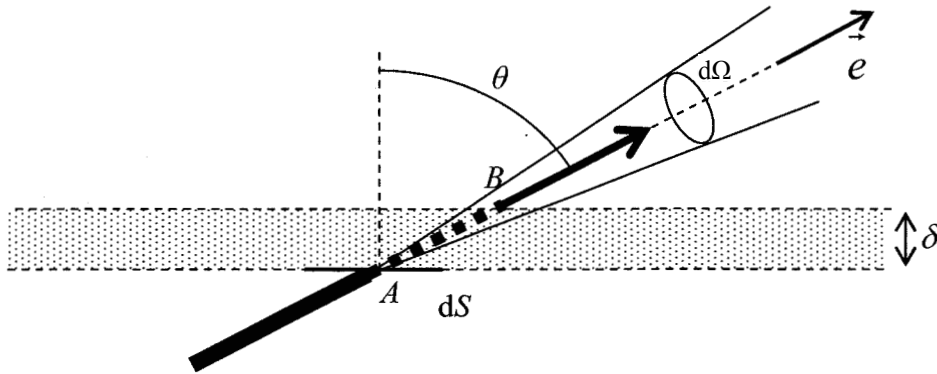


Figure 8

D'après la relation (11), la couche va absorber de cette puissance la portion :

$$d^3_{abs} \mathcal{P}_{\omega} = AB n^* s(\omega) L_{\omega}(\omega, T) \cos \theta dS d\Omega d\omega \quad (28)$$

$AB$  étant la longueur parcourue par ce rayonnement dans la couche.

- 44) En intégrant la relation (28) sur toutes les directions d'incidence, montrer que le flux surfacique absorbé par la couche dans l'intervalle de pulsation  $[\omega, \omega + d\omega]$  est :

$$\frac{d^2_{abs} \mathcal{P}_{\omega}}{dS} = d\varphi_{abs, \omega} = 2\delta n^* s(\omega) \varphi_{\omega}(\omega, T) d\omega \quad (29)$$

Pour déterminer le flux surfacique total absorbé, il convient alors d'intégrer la relation (29) sur toutes les valeurs de  $\omega$ .

Afin d'alléger les notations dans la suite de ce problème, on définit la section efficace totale d'absorption  $\chi$  d'un centre absorbant, caractérisé par la loi  $s(\omega)$ , relativement à un rayonnement particulier de flux surfacique  $\varphi$ , dont la densité spectrale en pulsation est  $\varphi_\omega(\omega)$ , par la moyenne :

$$\chi = \frac{1}{\varphi} \int_{\omega=0}^{\infty} s(\omega) \varphi_\omega(\omega) d\omega \quad (30)$$

Ainsi, suite à la question 44), le flux surfacique de rayonnement thermique absorbé par cette couche de très faible épaisseur  $\delta$  peut être noté comme :

$$\varphi_{abs} = 2\delta n^* \chi \varphi(T) = b\varphi(T) \quad (31)$$

La quantité  $b = 2\delta n^* \chi$  est le coefficient d'absorption surfacique de cette couche, relativement au rayonnement d'équilibre thermique.

- 45) La couche est en équilibre radiatif et thermique avec le rayonnement. Par un bilan d'énergie, montrer que le flux surfacique **émis** par chaque face de la couche est :

$$\varphi_{émis} = b\sigma T^4 \quad (32)$$

- 46) Il entre par une face de la couche le flux entrant de rayonnement d'équilibre thermique, et il en sort à la fois le flux émis mais aussi le flux transmis, entré par l'autre face. Montrer qu'au niveau de chaque face :

$$\varphi_{entrant} + \varphi_{sortant} = 2\sigma T^4 \quad (33)$$

## II)–C L'effet de serre

Dans le modèle rudimentaire étudié ici, on suppose la Terre sphérique de rayon  $R_T$ , en orbite circulaire autour du Soleil. On ne tient pas compte du phénomène des saisons.

Le rayonnement du Soleil reçu par la Terre est caractérisé par la « constante solaire »  $\Phi_S$  qui est le flux surfacique du rayonnement solaire au niveau de l'orbite terrestre, considéré comme constant et égal à  $\Phi_S = 1368 \text{ W.m}^{-2}$ . Ce rayonnement est émis par la surface du Soleil (photosphère), qui rayonne comme un corps noir de température  $T_S$ .

- 47) a) Relier  $\Phi_S$  à  $T_S$ ,  $\sigma$  et  $\theta_S$ , demi-angle sous lequel le Soleil est vu depuis la Terre.  
b)  $\theta_S = 4,64 \times 10^{-3} \text{ rad}$  ; la valeur numérique de la constante de Stefan est  $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ . En déduire une évaluation de  $T_S$ .  
c) Quelle est la puissance totale du rayonnement solaire frappant la Terre ?

Vu la faiblesse de l'angle  $\theta_S$ , on pourra considérer que ce rayonnement est constitué de rayons tous parallèles entre eux et à la direction centre du Soleil – centre de la Terre. De plus la valeur de  $T_S$  indique que son énergie est essentiellement concentrée dans le domaine visible. Une fraction  $\alpha$  de cette puissance est renvoyée vers l'espace, à la fois par le sol et par l'atmosphère ( $\alpha$  est l'albédo moyen de la Terre relatif au rayonnement solaire,  $\alpha = 0,30$ ). Dans la suite de ce problème, on supposera que cette réflexion (ou rétrodiffusion) se fait entièrement par le sol et que l'atmosphère est parfaitement transparente au rayonnement solaire, direct ou rétrodiffusé.

En moyenne, la Terre est en équilibre radiatif. On supposera que le sol terrestre (sphère de rayon  $R_T$ , océans compris) rayonne comme un corps noir, dont la température est uniformément et constamment égale à  $T_T$  (on ne s'intéresse pas ici ni à l'influence de la latitude, ni aux variations diurnes de température : la Terre est supposée en rotation « rapide »). Ainsi définie,  $T_T$  est la température moyenne de la Terre. La valeur actuelle est  $T_T = 288 \text{ K}$ . Le sol terrestre rayonne donc uniformément, suivant la loi de Stefan, un flux radiatif surfacique  $\varphi_T$ .

- 48) a) On définit  $\varphi_S$  comme le flux surfacique moyen reçu par la Terre (puissance reçue du Soleil divisée par l'aire de la surface de la Terre). Relier  $\varphi_S$  et  $\Phi_S$ .  
b) Quelle est la puissance du rayonnement solaire absorbée par la surface de la Terre ? En déduire le flux surfacique moyen absorbé par le sol.  
c) On néglige dans cette question toute influence de l'atmosphère, qui est donc ici supposée parfaitement transparente au rayonnement terrestre, comme au rayonnement solaire. Donner la relation existant entre  $\varphi_S$ ,  $\varphi_T$  et  $\alpha$  traduisant l'équilibre radiatif du sol.  
d) Calculer numériquement la température moyenne de la Terre  $T_{T0}$  obtenue dans cette hypothèse. Commenter.  
e) La loi de déplacement de Wien donne une relation entre la température du corps noir et la longueur d'onde  $\lambda_m$  pour laquelle son rayonnement est le plus intense. Déterminer  $\lambda_{m0}$  relatif au rayonnement du sol dans le cadre des hypothèses de cette question ; on pourra s'aider du fait que pour le Soleil, rayonnant comme un corps noir de température  $T_S \approx 6 \times 10^3 \text{ K}$ ,  $\lambda_m \approx 0,5 \text{ }\mu\text{m}$ .

La figure 9 permet la comparaison des densités spectrales en longueurs d'onde des flux surfaciques terrestre  $\varphi_T$  et solaire moyen  $\varphi_S$  (leurs densités spectrales ont été assimilées à celles de corps noirs de températures respectives  $T_T$  et  $T_S$ ). On constate que ces deux rayonnements ne se recouvrent que très peu : ils seront traités séparément dans la suite.

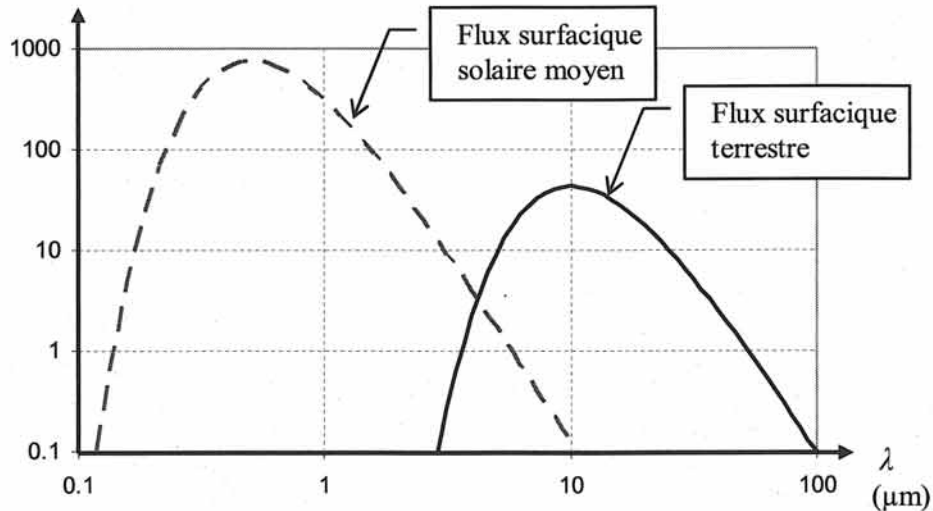


Figure 9 : comparaison entre les densités spectrales des flux surfaciques solaire moyen  $\varphi_S$  et terrestre  $\varphi_T$  (en  $\text{W.m}^{-2} . (\mu\text{m})^{-1}$ )

Pour introduire simplement l'effet de serre, on continue à décrire l'atmosphère comme une couche parfaitement transparente au rayonnement solaire, direct ou rétrodiffusé, mais on considère maintenant qu'elle est partiellement opaque au rayonnement émis par le sol, à cause de l'absorption infrarouge de certains de ses constituants. Vu la faible épaisseur de l'atmosphère, on peut négliger la courbure de la Terre, et raisonner sur les flux surfaciques moyens, soit en particulier  $\varphi_S$  pour le flux surfacique moyen venant du Soleil et  $\varphi_T$  venant du sol terrestre. On note  $b$  le coefficient d'absorption surfacique de l'atmosphère relatif à  $\varphi_T$ , la fraction  $b\varphi_T$  du flux radiatif venant du sol est absorbée par l'atmosphère, la fraction  $(1-b)\varphi_T$  la traverse.

La couche modélisant l'atmosphère est à la température supposée uniforme  $T_A$  et rayonne selon la relation (32) le flux surfacique  $\varphi_A$  par ces deux faces, à la fois donc vers le haut et vers le bas, voir figure 10. Le sol et la couche sont en équilibre radiatif.

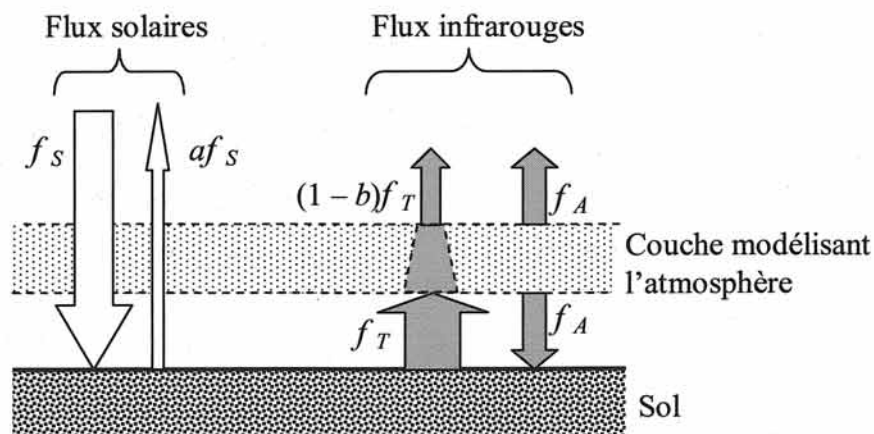


Figure 10 : modélisation de l'atmosphère partiellement opaque aux infrarouges

- 49) a) En écrivant l'équilibre radiatif du sol et de l'atmosphère, exprimer  $\varphi_T$  et  $\varphi_A$  en fonction de  $\varphi_S$ ,  $b$  et  $\alpha$ .
- b) Sachant que la température moyenne mesurée du sol terrestre est  $T_T = 288$  K, déterminer la valeur numérique du coefficient d'absorption surfacique  $b$  de l'atmosphère obtenue par ce modèle.
- c) En déduire la valeur numérique de la température de l'atmosphère  $T_A$  obtenue par ce modèle.
- d) Quel est l'effet sur  $T_T$  d'une augmentation de  $b$  ? Commenter.

## II)-D Influence des concentrations des différents « gaz à effet de serre »

Le modèle présenté à la question 49) ne permet pas de décrire l'évolution de la température de l'atmosphère avec l'altitude ni l'influence des concentrations des différents gaz à effet de serre.

La figure 11 donne la luminance spectrale (en longueur d'onde) du rayonnement terrestre à la sortie de l'atmosphère (altitude de 70 km) observé par satellite visant le nadir (c'est-à-dire que l'antenne est dirigée vers le centre de la Terre), en  $\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\mu\text{m}^{-1}$ , au-dessus d'un désert chaud (température du sol : 305 K). Les luminances spectrales d'un corps noir sont également données pour des températures de 220, 240, 260, 280 et 300K.

On constate que le spectre du rayonnement terrestre ayant traversé l'atmosphère coïncide avec celui du corps noir à 305 K dans la « fenêtre atmosphérique » (bande de 8 à 13  $\mu\text{m}$ ), excepté une bande d'absorption aux alentours de 9,5  $\mu\text{m}$  (absorption due à l'ozone stratosphérique) mais qu'ailleurs, on note de nombreuses bandes d'absorption.

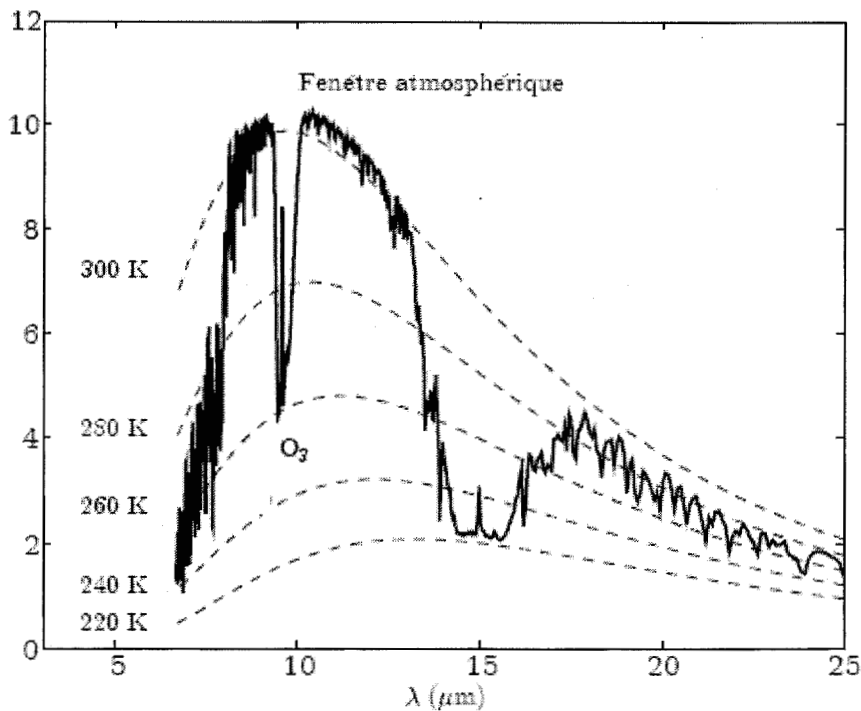


Figure 11 : Spectre du rayonnement terrestre en sortie de l'atmosphère

- 50) a) Quelle est l'analogie entre l'atmosphère et une serre ?  
b) Le dioxyde de carbone est bien connu pour être un gaz à effet de serre. Quelles caractéristiques étudiées dans la partie I) l'expliquent ?  
c) Quelle est la cause de la large bande d'absorption autour de 15  $\mu\text{m}$  ? Justifier.  
d) Les composants principaux ( $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ ) de l'atmosphère participent-ils à l'effet de serre, et pourquoi ?  
e) Il existe un constituant de l'atmosphère parfaitement naturel qui joue un rôle essentiel dans l'effet de serre : lequel ?  
f) Il existe d'autres gaz à effet de serre d'origine anthropique que le dioxyde de carbone : en citer au moins un, autre que l'ozone.

Dans cette partie, on introduit un modèle continu présentant l'absorption partielle par l'atmosphère (et sa réémission) du rayonnement infrarouge terrestre.

- L'axe Oz désigne la verticale ascendante, l'origine étant prise au sol.
- L'indice de réfraction de l'atmosphère est pris égal à 1 pour toutes les longueurs d'onde.
- Le rayonnement solaire est caractérisé par son flux surfacique moyen  $\varphi_S$ . On continue à supposer l'atmosphère parfaitement transparente au rayonnement solaire direct ou rétrodiffusé. La rétrodiffusion n'a lieu qu'à la surface du sol (on néglige donc les nuages ...) et l'albédo est toujours  $\alpha = 0,30$ .
- On n'étudie qu'une partie de l'atmosphère, la troposphère, comprise entre  $z = 0$  (le sol) et  $z = H$  (soit environ 10 km), là où a lieu l'essentiel de l'effet de serre et où la température décroît avec l'altitude. Plus haut, dans la stratosphère, le phénomène essentiel est l'absorption des ultraviolets solaires, et la température croît avec l'altitude.
- La température de l'atmosphère varie donc avec  $z$ , elle est notée  $T(z)$ .
- Dans l'atmosphère, les seuls échanges énergétiques sont supposés radiatifs : on néglige la diffusion thermique, et on ne tient pas compte de la convection. En tout point, l'atmosphère est supposée en équilibre radiatif.

• On décrit, à l'altitude  $z$ , le rayonnement infrarouge provenant initialement du rayonnement du sol par deux flux surfaciques : un flux radiatif montant  $\varphi_M(z)$  et un flux radiatif descendant  $\varphi_D(z)$ , ce dernier provenant de la troposphère elle-même. On a donc :

- $\varphi_M(z = 0) = \varphi_T$ , flux surfacique rayonné par le sol.
- $\varphi_D(z = H) = 0$  : la stratosphère ne participe pas à l'effet de serre.

• On admet (voir à ce sujet la relation (33)) que la théorie du rayonnement thermique impose la relation suivante entre  $\varphi_M(z)$ ,  $\varphi_D(z)$  et  $T(z)$  :

$$\varphi_M(z) + \varphi_D(z) = 2\sigma T^4(z) \quad (34)$$

où  $\sigma$  est la constante de Stefan.

• L'atmosphère est partiellement absorbante du fait des différents gaz à effet de serre à la fois pour  $\varphi_M(z)$  et  $\varphi_D(z)$ . Ainsi, une couche de la troposphère comprise entre les altitudes  $z$  et  $z + dz$  **absorbe** (par unité de surface), voir l'expression (31) :

▪ pour le flux montant :

$$d_{abs} \varphi_M = \sum_i 2n^*_i(z) \chi_i \varphi_M(z) dz \quad (35)$$

La sommation s'étendant à tous les gaz à effet de serre, la concentration particulière à l'altitude  $z$  du gaz à effet de serre indicé par  $(i)$  étant noté  $n^*_i(z)$  ;  $\chi_i$  représente selon l'expression (30) la section efficace totale d'absorption relative au rayonnement infrarouge de ce constituant  $(i)$  : elle sera supposée indépendante de  $z$ .

▪ de même, pour le flux descendant, et avec les mêmes notations :

$$d_{abs} \varphi_D = \sum_i 2n^*_i(z) \chi_i \varphi_D(z) dz \quad (36)$$

• Et pour finir, la couche est elle-même source d'un rayonnement d'origine thermique : elle rayonne vers le haut, par sa face à l'altitude  $z + dz$  le flux surfacique  $d\varphi_R$ , et vers le bas, par sa face à l'altitude  $z$ , le même flux surfacique  $d\varphi_R$ .

La figure 12 représente ces différents flux surfaciques.

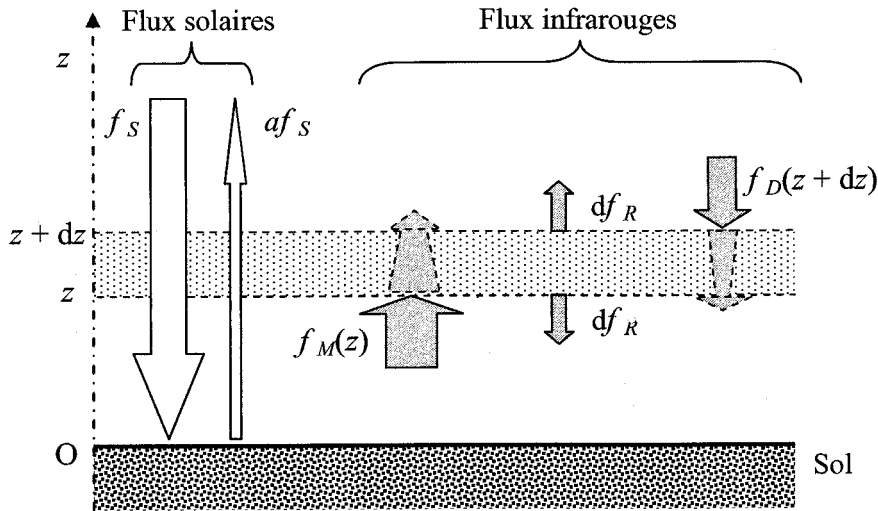


Figure 12 : absorption partielle dans l'infrarouge par une couche de la troposphère

51) a) En effectuant un bilan d'énergie sur la couche, relier  $d\varphi_R$ ,  $d_{abs}\varphi_M$  et  $d_{abs}\varphi_D$ .

b) En déduire que 
$$d\varphi_R = \sum_i 2n_i^*(z)\chi_i \sigma T^4(z) dz \quad (37)$$

52) a) Relier  $\varphi_M(z+dz)$  à  $\varphi_M(z)$ ,  $d_{abs}\varphi_M$  et  $d\varphi_R$ .

b) De même, relier  $\varphi_D(z)$  à  $\varphi_D(z+dz)$ ,  $d_{abs}\varphi_D$  et  $d\varphi_R$ .

53) a) En déduire : 
$$\frac{d(\varphi_M - \varphi_D)}{dz} = 0 \quad (38)$$

b) et : 
$$\frac{d(\varphi_M + \varphi_D)}{dz} = \sum_i 2n_i^*(z)\chi_i(\varphi_D - \varphi_M) \quad (39)$$

54) a) Par exemple en examinant les conditions aux limites au sommet de la troposphère, montrer que :

$$\varphi_M - \varphi_D = (1 - \alpha)\varphi_S \quad (40)$$

b) En déduire la valeur numérique de la température  $T(z=H)$  du sommet de la troposphère que prédit ce modèle. La température moyenne observée est de 217 K.

55) On pose  $N_i(z) = \int_z^H n_i^*(z) dz$ . A partir de la relation (39), exprimer  $T(z)$  en fonction de  $\varphi_S$ ,  $\alpha$ , de la constante de Stefan  $\sigma$  et des différents  $N_i(z)$  et  $\chi_i$ .

56) On rappelle que  $\varphi_M(z=0) = \varphi_T$ , flux surfacique rayonné par le sol, assimilé à un corps noir.

a) Montrer à partir de ce qui précède que la température  $T_T$  du sol est reliée à  $\varphi_S$  par la relation :

$$\sigma T_T^4 = (1 - \alpha)(1 + A)\varphi_S \quad (41)$$

où  $A = \sum_i N_i(z=0)\chi_i$  est le coefficient d'effet de serre prédit par ce modèle.

- b)** Quelle est la signification physique de  $N_i(z = 0)$  ?
- c)** La troposphère contient actuellement une masse de dioxyde de carbone égale à  $M_{\text{CO}_2} = 2,75 \times 10^{15}$  kg, essentiellement du  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  : quelle est la valeur numérique de  $N_{\text{CO}_2}(z = 0)$  ?
- d)** Quelle est la signification physique de  $A$  relativement au rayonnement infrarouge émis par la Terre ? Comparer l'expression (41) avec le résultat de la question 49)a).
- e)** La température moyenne mesurée du sol terrestre est actuellement  $T_T = 288$  K. En déduire la valeur numérique de  $A$ .

Le dioxyde de carbone contribue actuellement à 15 % de la valeur de  $A$ . Sa concentration dans l'atmosphère est passée de 290 ppmv (parties par million en volume) en 1860 (début de l'ère industrielle, et début des relevés systématiques et fiables des températures) à 380 ppmv actuellement.

- 57)**
  - a)** En supposant que ce gaz est le seul « coupable » du réchauffement climatique (c'est-à-dire que les concentrations des autres gaz à effet de serre n'ont pas varié), déterminer la valeur numérique de  $A$  au début de l'ère industrielle.
  - b)** En déduire, d'après ce modèle, la valeur numérique de la température moyenne du sol au début de l'ère industrielle en supposant que ni  $\varphi_S$ , ni  $\alpha$  n'ont varié. (Les relevés indiquent qu'elle était 0,8 K inférieure à la température actuelle.)
- 58)** Critique de ce modèle.
  - a)** A partir du résultat de la question 55), déterminer la température moyenne de l'atmosphère au niveau du sol, et donner sa valeur numérique d'après la valeur actuelle de  $A$ . Commenter.
  - b)** Déterminer aussi la valeur numérique de la valeur moyenne de la variation de température avec l'altitude dans la troposphère  $\frac{\Delta T}{\Delta z}$ .  
(La valeur mesurée est de  $-6,5$  K.  $\text{km}^{-1}$ .)
  - c)** Ce modèle est donc trop simple pour décrire fidèlement le profil de température de la troposphère. Au vu des valeurs numériques précédentes, quel(s) phénomène(s) essentiel(s) doit-on prendre en compte pour expliquer ce profil de température ?

## Rapport sur la composition de physique 2011

### Contexte du sujet

La composition de physique de la session 2011 portait sur un sujet d'actualité qui touche l'humanité entière, le mécanisme de l'effet de serre d'origine anthropique provoqué essentiellement par l'utilisation des combustibles fossiles. En décembre 2009, à l'occasion de la conférence de Copenhague sur le climat, organisée par les Nations-Unies, les débats ont été vifs, et le rapport préparatoire du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC), composé majoritairement de scientifiques, a été violemment contesté par des acteurs non scientifiques ou d'un domaine scientifique non concerné.

Pour la plus grande partie de la jeunesse, le seul contact avec la science, qui devrait la réhabiliter, se fait au collège et au lycée, et les médiateurs en sont les professeurs, en particulier ceux de sciences physiques. Ces enseignants ont donc une mission extrêmement importante, d'abord celle d'initier à la démarche scientifique, faite d'imagination, de rigueur et de questionnements, mais aussi d'être capables de répondre aux interrogations de leurs élèves ou de leurs étudiants. C'est en fidélité à cet esprit qu'a été conçue cette épreuve.

### Organisation du sujet

Autour de l'effet de serre, si largement médiatisé qu'il paraît improbable qu'un candidat à l'agrégation de sciences physiques en ignore la problématique, cette composition s'articule en deux parties largement indépendantes :

- la première partie s'intéresse à l'absorption moléculaire infrarouge, et en particulier celle de la molécule de dioxyde de carbone ;
- la deuxième partie étudie, à l'aide de modèles simples, l'influence sur le rayonnement tellurique de cette absorption par l'atmosphère et sur la température moyenne de surface du globe, sans prétendre entrer dans une analyse climatologique fine prenant en compte les circulations atmosphérique et océanique, ni les multiples rétroactions entre température, albédo et capacité d'absorption du  $\text{CO}_2$  anthropique – et autres gaz à effet de serre – par la planète.

L'étude menée dans la première partie repose essentiellement sur la mécanique newtonienne du point. Comme elle se révèle insuffisante à l'échelle moléculaire, il est ponctuellement fait appel, uniquement à la sous-partie I)-D, à des notions élémentaires de mécanique quantique permettant d'interpréter la structure des raies d'absorption.

La composition commence par l'étude des modes propres de vibration de molécules simples, diatomique à la sous-partie I)-A, puis triatomique dans le seul cas de la molécule  $\text{CO}_2$  à la sous-partie I)-B. Lors de cette étude, il apparaît que le rayonnement dipolaire conduit à l'amortissement de ces vibrations, et que cet amortissement naturel est très lent devant le phénomène de désexcitation par collisions dans un gaz, qui est donc la cause essentielle de sa thermalisation. Toujours dans le cadre classique, la sous-partie I)-C aborde l'interaction entre une onde électromagnétique et ces molécules, dans les hypothèses les plus simples qui soient (onde rigoureusement harmonique, plane et progressive, et polarisée parallèlement à la molécule) ; le calcul de la puissance moyenne absorbée dans cette onde par une molécule fait apparaître la notion importante de section efficace d'absorption, que la deuxième partie réutilise, et donne son évolution en fonction de la fréquence, puis la largeur de la bande d'absorption. On découvre à cette occasion que le mode symétrique de vibration d'élongation de la molécule  $\text{CO}_2$  ne conduit pas à de l'absorption infrarouge. Il est à noter que la mécanique quantique donnerait des conclusions très semblables pour des oscillateurs gardant une direction fixe. On retrouve ainsi, dans un gaz, la loi de Beer et Lambert, qui est plus souvent établie en introduisant la notion de permittivité complexe, qui est plus abstraite et qui masque le comportement de chaque molécule.

Comme signalé précédemment, la mécanique quantique est appelée au secours lors de la sous-partie I)-D pour interpréter très simplement l'existence de raies de rotation ; la distribution de l'intensité de ces raies d'absorption en forme d'ailes de papillon présentée par l'énoncé peut être retrouvée très simplement par la thermodynamique statistique.

Après cette étude de l'interaction individuelle entre la molécule et un rayonnement monochromatique, la deuxième partie s'intéresse à l'interaction entre un gaz (l'atmosphère) et le rayonnement thermique. La sous-partie II)-A se présente comme une pure question de cours sur les coefficients d'Einstein, étudiés là aussi dans les conditions les plus simples (absorbeur à deux niveaux non dégénérés, désexcitation par rayonnement uniquement). La notion essentielle pour la suite de coefficient d'absorption et la loi de Kirchhoff du rayonnement thermique sont introduites au cours de la sous-partie I)-C qui étudie quelques aspects du rayonnement d'origine thermique. Dans la sous-partie II)-C, après une évaluation de la puissance solaire surfacique moyenne reçue par le sol terrestre, l'effet de serre est abordé par le classique modèle à couche unique. S'il prouve que la température moyenne du sol est une fonction croissante de l'absorbance atmosphérique dans l'infrarouge, ce modèle a cependant l'inconvénient de ne pouvoir relier cette absorbance aux concentrations en gaz à effet de serre. Un modèle continu moyenné sur tout le spectre infrarouge est développé à la dernière sous-partie II)-D ; il conduit à une loi de température (moyenne) du sol terrestre fonction des concentrations et des coefficients d'absorption des différents gaz à effet de serre. Ce modèle purement radiatif se révèle cependant insuffisant car il sous-estime la température des basses couches atmosphériques : c'est que les phénomènes convectifs y jouent un rôle majeur.

Les connaissances nécessaires à la résolution de ce problème étaient réduites, les calculs ne présentaient pas de difficultés particulières, et certains résultats intermédiaires étaient fournis par l'énoncé, dans le but d'éviter de pénaliser trop lourdement des candidats qui auraient commis de pardonnables erreurs de calcul. Cependant, comme pour toute épreuve de ce genre, un entraînement était nécessaire, et les candidats devaient posséder les techniques de base de traitement des grandeurs physiques.

### **Remarques générales**

Si, en faible proportion, certains candidats avaient manifestement un niveau de connaissances et de pratique nettement insuffisant pour aborder ce sujet de manière fructueuse, les autres, en grande majorité, avaient certainement les qualités qui leur ont permis ... ou leur auraient permis de réussir très convenablement cette composition. C'est à cette catégorie de candidats, qui avaient les potentialités de réussite, mais qui n'ont pas su les exploiter, que ce rapport s'adresse en priorité.

Rappelons une évidence : réussir une telle épreuve, c'est obtenir un nombre conséquent de points : pour cela, il suffit de traiter « convenablement » un nombre suffisant de questions ... Deux aspects donc : la quantité de questions abordées, et la qualité de leur traitement. Le jury a souvent eu l'impression que l'impératif de la quantité prévalait sur la recherche de la qualité. En clair, beaucoup trop de candidats, dont on percevait fugitivement la valeur, dans une quête éperdue de points, ont préféré aborder un très grand nombre de questions ... en saccageant totalement leur résolution. Cette stratégie conduit à l'échec. Il est vrai que la longueur d'un tel sujet peut sembler impressionnante. Mais le jury en a bien conscience, et ceux des candidats qui ont obtenu une excellente note n'ont pas balayé tout le sujet, loin de là, mais ce qu'ils ont abordé, ils l'ont traité « convenablement », c'est-à-dire avec rigueur. C'est prioritairement ce souci constant de rigueur que le jury conseille aux futurs candidats de développer : la rapidité d'exécution vient ensuite naturellement, par l'entraînement.

Cette exigence de rigueur est une des composantes essentielles de la démarche scientifique, et une telle épreuve a pour propos de l'évaluer, tant dans la présentation des résultats que la conduite des calculs et des raisonnements. Ainsi :

- pour que cette évaluation soit possible, il faut déjà que le raisonnement apparaisse : une rédaction minimale est toujours nécessaire et un résultat affirmé abruptement ne peut être pris en considération, alors que quelques mots auraient suffi à le valider.

- les lois de la physique s'appliquent dans des cadres rigoureux. Pour pouvoir les appliquer, il faut d'abord vérifier que l'on est bien dans leur cadre de validité. Pour prendre un exemple concret, la notion de particule réduite est efficace (mais non incontournable) pour décrire le mouvement relatif de deux points matériels. Encore faut-il s'assurer que le système ne comporte que deux points matériels (ce qui n'est pas le cas de la molécule  $\text{CO}_2$ ) et qu'il est isolé (ce qui n'était pas le cas à la question 13) qui étudiait l'effet d'une onde électromagnétique sur l'élongation de la molécule CO).
- une erreur de raisonnement au début d'une partie aura des conséquences catastrophiques. Simplement d'un point de vue stratégique, c'est donc dans la mise en équations initiale que l'exigence de rigueur est la plus cruciale. Ainsi, au début de la partie I)-B, il fallait poser les équations régissant les déplacements des trois atomes de la molécule  $\text{CO}_2$ . Cela se ramenait à des expressions de tension de ressorts. Les correcteurs ont souvent eu l'impression que les élongations des liaisons étaient écrites au hasard, sans aucune préoccupation de signe, alors que la simple vérification de la stabilité de l'équation différentielle obtenue aurait permis de rejeter bien des expressions erronées : d'où un grand gain de points pour un petit investissement en temps ...
- rigueur aussi dans la définition des grandeurs physiques. Par exemple, à la question 3), l'énergie mécanique de la molécule n'est pas son énergie potentielle, et l'amplitude des oscillations est une notion distincte de l'élongation instantanée : il est conseillé de lire la question avant d'y répondre ...
- rigueur encore vis-à-vis des applications numériques. Il ne faut pas les négliger, car elles sont souvent plus parlantes que les expressions littérales (et le barème en tient largement compte), il faut bien les présenter, avec un nombre de chiffres significatifs raisonnable par rapport aux données de l'énoncé, et toujours préciser l'unité correspondante, sous peine de nullité (les prudents « SI » ne sont pas pris en compte). La rigueur du candidat peut aussi en ce domaine s'exercer de manière critique : cela devrait lui éviter de produire des résultats farfelus, comme d'annoncer froidement une température de surface du Soleil dépassant péniblement les  $20^\circ\text{C}$ .
- rigueur ailleurs que dans les calculs : ainsi, les réponses aux questions de culture générale ne peuvent se contenter d'être lapidaires et doivent être justifiées ; cela fait partie du métier d'enseignant que de répondre, le plus rigoureusement possible, aux interrogations d'élèves, qui sont, le plus souvent, qualitatives.
- et pour finir, rigueur dans la manière de conduire le problème. Il est scientifiquement beaucoup plus satisfaisant de traiter rigoureusement, **à son rythme**, le plus complètement possible, telle ou telle partie que de décrocher à la première difficulté et de se lancer dans une stérile « pêche aux points » en abordant sans recul des questions éparses apparaissant « faciles ». Ce manque de rigueur est invariablement sanctionné par des notes au mieux médiocres.

A ce propos, il est bien naturel qu'un candidat maîtrise certains domaines mieux que d'autres : il n'était donc pas interdit de commencer par la partie II), traitant surtout des propriétés du rayonnement, avant la partie I), plus orientée vers la mécanique, ce que d'ailleurs ont choisi de faire, avec succès, certains candidats. Cependant, si l'on choisit de ne pas suivre l'ordre préétabli des questions, il est conseillé de lire les parties précédentes de l'énoncé pour en comprendre la logique : cela aide à la résolution des parties suivantes.

### Remarques de détail

Les remarques qui suivent concernent surtout les questions les plus faciles ; elles sont écrites dans un but d'encouragement, en essayant de montrer combien facilement on peut éviter les erreurs les plus graves.

#### Partie I-A)

**Qu 2)** : La modélisation de l'interaction entre les deux noyaux par un ressort de constante de raideur  $k$  a été

généralement bien comprise, mais il est désolant que voir qu'un nombre trop important de candidats échouent, par précipitation, à écrire l'expression de la tension d'un ressort. Pour établir l'expression (3) de l'énoncé (équation du mouvement relatif dans le référentiel barycentrique), on pouvait évidemment évoquer la particule réduite, mais aussi bien combiner les équations du mouvement de  $P_1$  et  $P_2$ .

**Qu 3)** : Beaucoup de candidats ont oublié la prise en compte de l'énergie cinétique des noyaux dans le calcul de l'énergie barycentrique de la molécule. D'autres ont affirmé que cette énergie cinétique « était nulle, puisque qu'on se place dans le référentiel barycentrique », ce qui est bien évidemment faux. De plus, il n'est pas inutile de connaître l'expression générale de l'énergie mécanique classique d'un oscillateur harmonique en fonction de l'amplitude de ses oscillations.

**Qu 4)** : Malgré le clin d'œil de l'énoncé rappelant l'expression de la puissance moyenne rayonnée par un dipôle oscillant, beaucoup de candidats n'ont pas réalisé que si un dipôle oscille, il perd de l'énergie. Certains, pour en faire apparaître la variation, ont courageusement dérivé l'expression de l'énergie, soit

$$\frac{1}{2} m \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} k (r - r_0)^2 - E_L \quad \text{ou encore} \quad E = -E_L + \frac{m\omega_0^2}{2q^2} (\Delta p)^2, \quad \text{avec le succès qu'on imagine.}$$

**Qu 7)** : En général, l'expression du libre parcours moyen a été bien donnée. Si on l'ignorait, ce qui n'est pas scandaleux, il était facile de la retrouver par homogénéité.

Dans l'estimation de la durée de vie moyenne  $\tau_C$ , toutes les formes de la vitesse thermique ont été acceptées, car il s'agissait d'un calcul en ordre de grandeur.

#### Partie I-B)

**Qu 8)** : Comme souligné précédemment dans les remarques générales, la mise en équations des mouvements des trois noyaux a été souvent menée au petit bonheur la chance. On peut commettre une erreur de signe sur l'expression de la tension d'un ressort en fonction des déplacements de ses extrémités, mais cette erreur doit être immédiatement détectée par l'analyse de la stabilité de l'équation différentielle obtenue.

Par ailleurs, beaucoup d'erreurs ont été commises sur la relation barycentrique.

**Qu 9)** : La notion importante de mode propre est fréquemment très mal définie.

**Qu 10) c)** : Une coquille regrettable a transformé à l'impression la constante de torsion  $\Gamma$  en un  $G$  (le jury en a tenu compte), ce qui était sans conséquences pour la suite de la composition. Il n'était cependant pas raisonnable de vouloir faire intervenir la constante gravitationnelle  $G$  dans les expressions de la pulsation liée au mouvement de torsion de la molécule  $\text{CO}_2$ .

#### Partie I-C)

**Qu 12) c)** : Où l'on revient à cette notion de rigueur. On sait que la puissance d'une force  $\vec{f}$  s'exerçant sur une particule dont le vecteur position est  $\vec{r}(t)$  s'exprime par  $\vec{f} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt}$ . Mais ici, il y avait deux particules, deux forces, et  $\vec{r}(t)$  désignait la position relative des deux particules : on ne pouvait accéder à la puissance reçue par la molécule qu'en sommant les puissances reçues par les deux atomes.

Quelques candidats ont utilisé des expressions énergétiques :  $\pi_{\text{Champs} \rightarrow \text{Charges}} = \vec{E} \cdot \vec{j}$  et  $\vec{j} = \frac{d\vec{P}}{dt}$ , mais sans réaliser qu'il s'agit là d'expressions volumiques. Elles étaient récupérables ... au prix cependant d'une rédaction minimale.

**Qu 13)** La force exercée par le champ électrique de l'onde n'étant pas une force d'**interaction** interne au système formé par  $P_1$  et  $P_2$ , on ne peut plus utiliser la notion de particule réduite.

**Qu 14)** Il faut le dire nettement, les résultats obtenus à cette question très classique ont été extrêmement décevants. Formellement, le calcul était le même que celui de la puissance moyenne dissipée dans la résistance d'un circuit R, L, C série alimenté par une source idéale de tension sinusoïdale en fonction de sa pulsation, qui est traité au niveau de la L1. Conduits avec un minimum de rigueur, les calculs amènent au résultat en trois lignes, et il en faut trois supplémentaires pour accéder à la largeur de la bande passante. Toujours dans cette question, le très classique élargissement par effet Doppler n'a été qu'exceptionnellement traité.

**Qu 16)** Son résultat étant donné par l'énoncé, il ne faut pas s'étonner que cette question ait été abordée par la très grande majorité. Mais justement parce qu'il était donné par l'énoncé, les correcteurs ont été particulièrement vigilants à la rigueur du raisonnement établissant ce résultat, et peu de candidats ont obtenus les points correspondants.

La loi de Beer et Lambert n'a pas toujours été reconnue, loin de là. C'est cependant une loi importante, et ses auteurs, qui ne sont sans doute pas parmi les physiciens les plus illustres, ont été honorés de façon posthume d'avoir été confondus avec les plus grands noms de la physique.

**Qu 20)b)** La question précédente 20)a) montrait par calcul que l'absorption résonnante d'élongation ne se produit qu'à la pulsation  $\omega_A$ . On pouvait répondre sans calculs à cette question 20) b) simplement par l'examen rapide de la figure 3) qui montre que le moment dipolaire de la molécule oscillant dans le mode (S) reste toujours nul.

**Qu 21)** Les transitions Raman n'ont été citées qu'exceptionnellement.

**Qu 22)** Souvent les candidats ont déterminé les nombres d'ondes des absorptions sans avoir lu l'énoncé, qui précisait pourtant que seul était présenté l'intervalle  $[540 \text{ cm}^{-1} ; 3500 \text{ cm}^{-1}]$ .

#### Partie I-D)

Les connaissances en physique quantique ou plus généralement en physique moderne étaient assez peu sollicitées dans cette composition. Pourtant on constate dans ce domaine une maîtrise générale aussi peu assurée qu'en mécanique classique, ce qui est regrettable vu la nouvelle orientation des programmes de Terminale S. Les connaissances se réduisent souvent à quelques mots clés comme « spin » (qui n'est pas le nombre quantique magnétique  $m_l$ , source de la dégénérescence  $(2l+1)$  des niveaux d'énergie  $(n, l)$ , voir Qu 29)); les analogies classique-quantique notamment sur le moment cinétique sont également très mal connues et les justifications, à la Qu 28)a), de l'expression des valeurs propres de l'énergie souvent inexistantes, les opérateurs étant souvent confondus avec leurs valeurs propres.

**Qu 26)** Trop de candidats ont préféré oublier que  $\vec{L}$  était le moment cinétique (barycentrique) d'un système de deux particules. La notion d'énergie potentielle efficace n'est pas toujours connue.

**Qu 31)** Il fallait tenir compte de la dégénérescence des niveaux d'énergie  $(n, l)$  lors de l'application de la loi de Boltzmann.

**Qu 32)** Certains candidats ont tenté d'exprimer la constante rotationnelle  $B$  en tesla ...

#### Partie II-A)

**Qu 39)** Comme à la question 16)a), le résultat était donné, et les correcteurs sont plus attentifs à la qualité du raisonnement.

**Qu 40)d)** L'émission spontanée ou induite était étudiée ici relativement à une population de molécules. On ne pouvait répondre ici que la lumière émise par émission induite est cohérente (cohérente par rapport à quoi, ici ?). Si le phénomène d'émission induite permet effectivement la cohérence du rayonnement LASER, il faut des conditions bien particulières. Mais, si on éclaire une population inversée par une lumière incohérente, la lumière produite par émission induite n'est pas plus cohérente que la lumière incidente. Pour une molécule en espace libre, la seule chose qu'on puisse affirmer est que le photon émis par émission induite a les mêmes caractéristiques (vecteur d'onde, polarisation) que le photon incident ...

### Partie II-B)

À la satisfaction du jury, cette sous-partie, qui a été abordée par moins de la moitié des candidats, a été très correctement traitée, alors qu'elle paraissait a priori plus difficile et abstraite que beaucoup de questions de mécanique du point de la première partie, bien moins bien réussies. Seules les questions de cours 41) et 43)a) ont été un peu décevantes, les définitions du rayonnement d'équilibre thermique et du corps noir étant souvent données de façon très approximative.

### Partie II-C)

**Qu 47)** En revanche, cette question a été dans l'ensemble très mal traitée, en particulier parce que la section efficace de la Terre interceptant le rayonnement solaire a été confondue avec la surface totale du sol terrestre.

Une erreur à la sous-question a) conduisait fréquemment à des valeurs numériques extravagantes pour la température de surface du Soleil : le jury aurait apprécié que les candidats qui ont présenté (suite à un raisonnement bâclé de la question 47)a)) une température du Soleil de 20°C aient au moins le recul suffisant pour mettre en doute leur production ...

**Qu 48)** On retrouve ici la confusion entre la section efficace de la Terre vis-à-vis du rayonnement solaire et la surface totale du sol terrestre. De plus, il n'était pas inutile de vérifier l'homogénéité de la relation entre  $\phi_S$  et  $\Phi_S$ .

La loi de déplacement de Wien a été souvent bien utilisée.

### Partie II-D)

**Qu 50)** Cette question multiple et exclusivement qualitative a été très souvent abordée, mais en général, de façon très décevante.

**Qu 50 a)** Cela pourrait être une question d'élève, il est du devoir d'un futur professeur de pouvoir y répondre, précisément.

**Qu 50 d)** La simple réponse « *non* » est bien entendu insuffisante, pas plus que le début de justification « *parce qu'elles n'absorbent pas dans l'infrarouge* » : c'est cela justement qu'il fallait expliquer.

**Qu 50 e)** Le jury a cru constater des confusions entre le problème de la diminution de la couche **stratosphérique** d'ozone (exclue du sujet) et celui de l'effet de serre, dans lequel le rôle de l'ozone **troposphérique** est marginal.

**Qu 51) et 52)** Comme pour toute question débutant une partie, il fallait mener les premiers raisonnements (ici, les bilans) avec la rigueur suffisante pour pouvoir continuer de manière fructueuse.

Les questions **57) et 58)** n'ont été qu'exceptionnellement abordées.

SESSION 2011

---

AGRÉGATION  
CONCOURS EXTERNE

Section : **SCIENCES PHYSIQUES**  
Option A : **PHYSIQUE**

**COMPOSITION DE CHIMIE**

Durée : 5 heures

---

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

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

*Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.*

*De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB :** *Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

**Tournez la page S.V.P.**

**CHIMIE ET ENVIRONNEMENT : LA « CHIMIE VERTE »**

La chimie, à la fois science et industrie, doit trouver dans l'ensemble des savoirs et savoir-faire qui la constituent des éléments de solution à un des grands défis du XXI<sup>e</sup> siècle : la préservation de l'environnement dans une perspective de développement durable.

Dans ce cadre, de nouvelles techniques se développent, notamment dans le domaine des solvants et de la catalyse, pour limiter la production de déchets et mieux respecter l'environnement : c'est la « chimie verte ».

Le sujet se compose de quatre parties totalement indépendantes, elles-mêmes divisées en thèmes bien distincts.

La première partie traite des liaisons chimiques intramoléculaires sur l'exemple du monoxyde d'azote, la seconde porte sur la notion de solvant et de solubilité, la troisième traite des nouveaux solvants pour une « chimie verte » et la quatrième montre l'évolution des procédés liée aux contraintes environnementales.

Les données numériques sont regroupées au début de l'énoncé. Elles sont généralement données à la température de 25 °C, qui sera considérée dans tout le problème comme la température de travail, sauf indication contraire.

Par ailleurs, dans tout le problème, pour tout soluté d'une solution, l'activité sera prise égale à la concentration molaire volumique divisée par la concentration C° égale à 1 mol.L<sup>-1</sup>.

**Données**

**Constante des gaz parfaits :**

$$R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

**Constante d'Avogadro :**

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

**Constante de Planck :**

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$\text{On posera } \alpha = \frac{RT \ln 10}{F} = 0,060 \text{ V}$$

$$1 \text{ Debye} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

**Propriétés de quelques éléments**

Élément	H	C	N	O	Cl	Ca
Numéro atomique	1	6	7	8	17	20
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	1,01	12,01	14,01	16,00	35,45	40,08
Électronégativité (échelle de PAULING)	2,2	2,5	3,0	3,4	3,2	1,0

**Données thermodynamiques pour quelques composés (enthalpie standard de formation,  $\Delta_f H^\circ$ , entropie standard,  $S^\circ$  et capacités thermiques standard,  $C_p^\circ$ )**

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
CO <sub>2</sub> (g)	- 393,5	213,7	37,1
CO (g)	- 110,5	197,7	29,1
NO (g)	90,2	210,7	29,8
N <sub>2</sub> O (g)	82,1	219,9	38,5
N <sub>2</sub> (g)		191,6	29,1

Les capacités thermiques sont supposées indépendantes de la température.

**Potentiel redox standard (donné par rapport à l'électrode standard à hydrogène)**

Couple redox	I <sub>2</sub> (aq) / I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> (s) / I <sup>-</sup>	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> / I <sup>-</sup>	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> / S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
$E^\circ$ (V) / ESH	0,621	0,535	0,538	0,080

**Grandeurs caractéristiques de quelques solvants usuels**

Solvant	Eau	Méthanol	Éthanol	Heptane	Diéthyléther	Propanone	Toluène
Moment dipolaire (D)	1,85	1,70	1,74	0,00	1,14	2,70	0,30
Permittivité relative, $\epsilon_r$	80	33	25	1,9	4,3	21	2,4

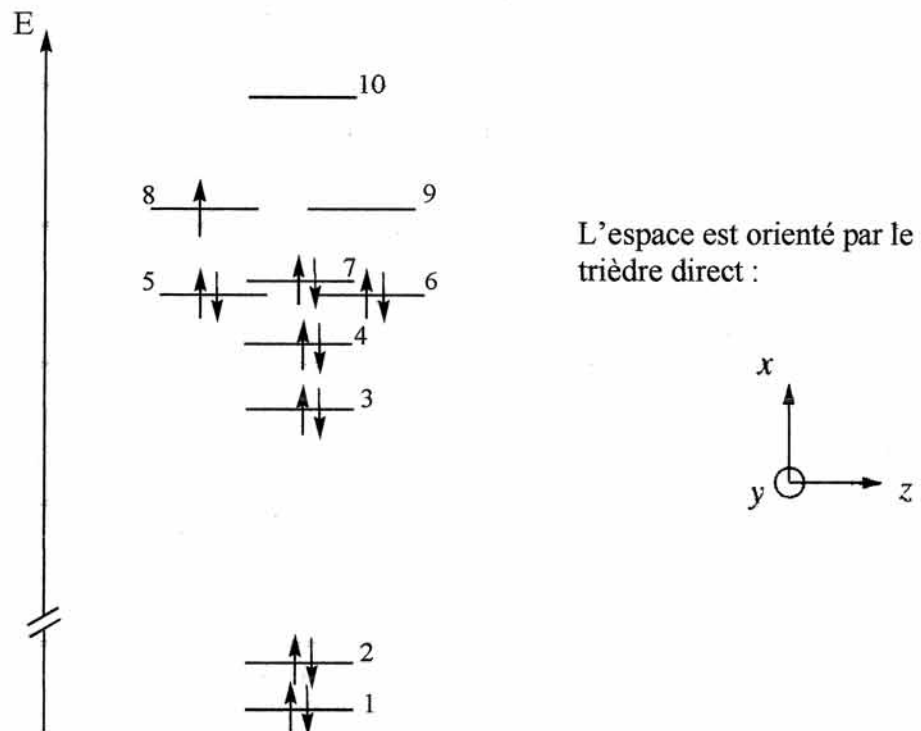
## Partie A : autour du monoxyde d'azote

Le monoxyde d'azote et plus généralement les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  sont connus pour être des polluants majeurs de l'atmosphère. Leur structure est étudiée dans cette partie.

### A.1. Liaison chimique et structure du monoxyde d'azote

A.1.1. Donner la configuration électronique de l'atome d'azote et de l'atome d'oxygène dans leur état fondamental puis établir une structure de LEWIS de la molécule NO, en précisant brièvement la méthode utilisée.

Le diagramme des niveaux d'énergie électroniques de la molécule NO dans son état fondamental est représenté ci-dessous (on indique que le diagramme n'est pas à l'échelle).



A.1.2. Pour chaque orbitale moléculaire (OM) numérotée de 1 à 10, indiquer les orbitales atomiques (OA) dont la combinaison linéaire a donné lieu à sa formation. On précisera pour chaque OA son atome d'origine, sa forme géométrique et son orientation ( $p_x$ ,  $p_y$  ou  $p_z$ ). Pour chaque OM, on indiquera en outre l'atome d'origine (azote ou oxygène) qui contribue le plus fortement à sa formation.

A.1.3. Préciser le type ( $\sigma$  ou  $\pi$ ) de chaque OM en indiquant si le recouvrement des OA dont elle est issue est liant, non liant ou antiliant.

A.1.4. Donner la configuration électronique de la molécule NO dans son état fondamental (on pourra utiliser la numérotation indiquée pour nommer les orbitales moléculaires). Est-elle paramagnétique ou diamagnétique ? Justifier la réponse.

A.1.5. Sur quel atome est principalement localisée l'orbitale décrivant l'électron célibataire ? Ce résultat est-il en accord avec la représentation de LEWIS ?

A.1.6. Expliquer pourquoi NO se dimérise facilement. Proposer une formule de LEWIS pour  $N_2O_2$ . Représenter la conformation stériquement la plus stable de cette molécule et préciser si elle est linéaire ou coudée.

A.1.7. Quelle évolution peut-on prévoir pour l'ion  $NO^+$  par rapport à NO en termes d'énergie de dissociation ? En termes de longueur de liaison ?

## A.2. Liaison chimique et complexes

NO peut jouer le rôle de ligand pour former un complexe métal-nitrosyle.

A.2.1. Écrire l'équation de la réaction de complexation de  $n$  ligands NO avec un ion d'un métal de transition M et exprimer la condition d'équilibre à l'aide de la constante d'équilibre  $\beta_n$  correspondante.

A.2.2. Le ligand se coordonne au métal par l'atome d'azote. Ce résultat est-il compatible avec la description des orbitales moléculaires étudiée à la question A.1.2 ? Justifier la réponse.

A.2.3. La liaison M-NO peut s'effectuer par mise en commun d'un ou de trois électrons provenant du ligand. On obtient alors deux structures moléculaires géométriquement différentes. Expliquer et représenter les structures obtenues.

A.2.4. Dans le complexe  $[Ru(PPh_3)_2(CO)(NO)_2Cl]^+$ , les deux structures sont présentes, correspondant à des distances d'équilibre Ru-N de 174 et 186 pm respectivement. Attribuer la longueur de liaison à chaque type de structure.

### A.2.5. Stabilité d'un complexe

*L'enzyme nommée peroxydase a pour fonction de catalyser la réaction de réduction du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  en eau. NO est un inhibiteur de cette réaction, car il peut se coordonner à la place de  $H_2O_2$  sur le site actif de cette enzyme, conduisant à un complexe HRP-NO absorbant dans le visible.*

Une expérience de spectrophotométrie a été menée pour déterminer la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$  de complexation d'un ligand NO avec l'enzyme HRP.

Cette étude a été réalisée en milieu anaérobie, dans un tampon phosphate (pH = 7,4).

On appelle  $a$  et  $b$  les concentrations initiales respectives en HRP et en NO.

A.2.5.a. Écrire l'équation de la réaction de formation du complexe HRP-NO et donner l'expression du quotient de réaction en fonction des concentrations.

A.2.5.b. Écrire les équations de conservation de la matière, respectivement en enzyme et en NO.

A.2.5.c. Simplifier l'une des équations en supposant que NO est introduit en fort excès par rapport à l'enzyme. Cette hypothèse sera valable dans toute la suite de la partie A.2.5.

A.2.5.d. En déduire l'expression de la concentration en complexe HRP-NO à l'équilibre, en fonction de  $a$ ,  $b$  et  $K^\circ$ .

A.2.5.e. Rappeler la loi de BEER-LAMBERT donnant l'expression de l'absorbance d'une espèce en précisant la signification et l'unité de chaque symbole employé. Préciser les conditions de validité de cette loi.

A.2.5.f. Donner l'expression de l'absorbance  $A$  d'une solution contenant l'enzyme HRP, NO et le complexe HRP-NO.

A.2.5.g. En déduire une expression de  $\Delta A = A - A_{0,\text{HRP}} - A_{0,\text{NO}}$  en fonction de  $a$ ,  $b$ ,  $K^\circ$ ,  $l$  et  $\Delta \varepsilon$ ,  $l$  étant la longueur de la cuve utilisée pour les mesures.  $A_{0,\text{HRP}}$  et  $A_{0,\text{NO}}$  sont les absorbances dues aux espèces HRP et NO à l'instant initial.  $\Delta \varepsilon$  est une constante dont on précisera l'expression.

A.2.5.h. L'expérience permet d'obtenir la relation suivante :

$$\frac{\Delta A}{b} = 1,38 \times 10^3 - 1,55 \times 10^4 \Delta A$$

En déduire la valeur de  $K^\circ$ .

A.2.5.i. Pourquoi est-il nécessaire de travailler en conditions anaérobies ?

### A.3. Dépollution des oxydes d'azote

La dépollution de NO et d'autres oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  dans les pots catalytiques des véhicules conduit à la formation de diazote.

A.3.1. Donner l'équation correspondant à la réaction (1) de transformation de NO en  $\text{N}_2$ , sachant qu'elle met en jeu le « couple » ( $\text{CO}_2/\text{CO}$ ). De quel type de réaction s'agit-il ?

A.3.2. Cette réaction est en concurrence avec la réaction (2) parasite de formation de  $\text{N}_2\text{O}$ . Écrire l'équation associée.

A.3.3. Les réactions (1) et (2) s'effectuent à environ 400 °C. Calculer les valeurs des enthalpies libres standard correspondantes, à 400 °C. En déduire quelle est la réaction la plus favorable thermodynamiquement dans les conditions standard, en justifiant la réponse.

A.3.4. Le rhodium sous forme métallique catalyse cette réaction. De quel type de catalyse s'agit-il ? Quel est l'effet macroscopique sur la transformation chimique ?

A.3.5. Expliquer le rôle microscopique du métal en termes de mécanisme de transformation de NO en  $\text{N}_2$ . Quel est son effet sur la forme du profil énergétique de la réaction chimique ?

A.3.6. Le métal est déposé sur un matériau céramique, de façon à former une structure dite « en nid d'abeille ». Expliquer l'intérêt de l'utilisation d'une telle structure.

## Partie B : solvants et solutés

### B.1. Liaisons intermoléculaires

On parle souvent de « liaison faible » pour caractériser la cohésion des solides moléculaires.

B.1.1. Citer les différentes interactions responsables de la cohésion existant dans l'eau et le dioxyde de carbone à l'état solide. Expliquer brièvement la nature de ces interactions.

B.1.2. Donner les ordres de grandeur (à l'échelle molaire) de l'énergie de chaque liaison mise en jeu. Comparer à une liaison intramoléculaire.

B.1.3. Que peut-on en déduire sur les valeurs relatives des températures de fusion des deux solides ?

B.1.4. Dans le cas de solides amorphes, il existe une température dite de « transition vitreuse ».

A quel phénomène correspond cette transition ? Quelle différence y a-t-il sur l'évolution de grandeurs telles que la masse volumique par rapport à la fusion d'un solide cristallin ?

B.1.5. L'eau présente plusieurs variétés allotropiques, parmi lesquelles la glace III de type diamant obtenue pour des pressions supérieures à 300 MPa.

B.1.5.a. Représenter sa maille conventionnelle cubique décrite ci-dessous :

- Les atomes d'oxygène occupent les nœuds d'un réseau cubique faces centrées ainsi que la moitié des sites tétraédriques, en alternance ;

- Entre deux atomes d'oxygène, on trouve un atome d'hydrogène, à une distance  $d_1 = 96$  pm du premier atome d'oxygène et à une distance  $d_2 = 176$  pm du second.

On ne représentera que les atomes d'oxygène et l'environnement en hydrogène d'un seul atome d'oxygène.

B.1.5.b. Préciser la nature des liaisons associées respectivement aux distances  $d_1$  et  $d_2$ .

B.1.5.c. Déterminer le nombre de molécules d'eau et le nombre de liaisons *hydrogène* par maille.

B.1.5.d. L'enthalpie de sublimation de la glace III étant de  $49,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . En déduire une estimation de l'enthalpie molaire de dissociation (en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) d'une liaison hydrogène dans la glace III.

B.1.5.e. Calculer en pm la valeur du paramètre de maille  $a$ .

B.1.5.f. En déduire la valeur de la masse volumique de la glace III, exprimée en  $\text{kg.m}^{-3}$ .

## B.2. Solvants et solutés ioniques

B.2.1. Définir les termes « polaire », « dissociant », « ionisant », « protique » (ou protogène), pouvant qualifier les solvants. On citera les grandeurs physiques associées aux trois premiers qualificatifs.

B.2.2. Le moment dipolaire de la molécule d'eau vaut 1,85 D. En supposant qu'il ne résulte que de la polarisation des liaisons O-H, déterminer le moment dipolaire  $\mu_{OH}$  de ces liaisons (sens, valeur) et calculer leur pourcentage de caractère ionique, noté  $\delta$ .  
On indique que la valeur de l'angle HOH est égale à 105 degrés.

B.2.3. Décrire brièvement les différents phénomènes conduisant à la dissolution de composés ioniques dans l'eau.

B.2.4. On dissout du bromure de calcium solide  $\text{CaBr}_2(\text{s})$  dans de l'eau à 298 K. À l'aide des données figurant dans le tableau 1 ci-dessous, calculer la valeur de l'enthalpie standard d'hydratation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  notée  $\Delta_{\text{hydr}}H^\circ(\text{Ca}^{2+})$

Tableau 1

Grandeur	Notation	Valeur numérique (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
Enthalpie standard de sublimation de Ca (s)	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{Ca})$	178,0
Enthalpie standard de 1 <sup>ère</sup> ionisation de Ca (g)	$I_1$	589,8
Enthalpie standard de 2 <sup>ème</sup> ionisation de Ca (g)	$I_2$	1145,4
Enthalpie standard de vaporisation de $\text{Br}_2$ (l)	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{Br}_2)$	30,0
Enthalpie standard de dissociation de $\text{Br}_2$ (g)	$\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{Br}_2, \text{g})$	190,2
Affinité électronique de Br (g)	$E_{\text{ae}}(\text{Br}, \text{g})$	331,0
Enthalpie standard d'hydratation de $\text{Br}^-$ (g)	$\Delta_{\text{hydr}}H^\circ(\text{Br}^-)$	- 347,0
Enthalpie standard de dissolution de $\text{CaBr}_2$ (s)	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{CaBr}_2, \text{s})$	- 103,1
Enthalpie standard de formation de $\text{CaBr}_2$ (s)	$\Delta_f H^\circ(\text{CaBr}_2, \text{s})$	- 675,0

B.2.5. Quelques valeurs d'enthalpie standard d'hydratation (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) sont données dans le tableau 2 ci-dessous. Commenter l'évolution selon une colonne de la classification périodique et proposer une explication.

Expliquer la différence des valeurs observées entre les deux séries.

Tableau 2

$\text{Li}^+$	$- 5,2 \times 10^2$	$\text{Be}^{2+}$	$- 2,5 \times 10^3$
$\text{Na}^+$	$- 4,1 \times 10^2$	$\text{Mg}^{2+}$	$- 1,9 \times 10^3$
$\text{K}^+$	$- 3,2 \times 10^2$	$\text{Ca}^{2+}$	
$\text{Rb}^+$	$- 2,9 \times 10^2$	$\text{Sr}^{2+}$	$- 1,4 \times 10^3$
$\text{Cs}^+$	$- 2,6 \times 10^2$	$\text{Ba}^{2+}$	$- 1,3 \times 10^3$

### B.3. Solvants et solutés moléculaires

B.3.1. Le diiode, solide moléculaire, est peu soluble dans l'eau pure. Calculer la valeur de la solubilité du diiode dans l'eau pure à 298 K, en utilisant les valeurs des potentiels redox standard figurant dans les données.

B.3.2. La solubilité du diiode est bien meilleure dans une solution aqueuse d'iodure de potassium : il se forme alors l'ion triiodure. Calculer la valeur de la constante de formation  $K_f$  de l'ion triiodure à partir du diiode dissous, toujours à partir des valeurs des potentiels redox standard, puis déterminer la solubilité du diiode dans une solution d'iodure de potassium à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ . Commenter le résultat obtenu.

B.3.3. Donner la structure de LEWIS ainsi que la structure géométrique de l'ion triiodure, sachant que le numéro atomique de l'iode est égal à 53.

B.3.4. On se propose maintenant de déterminer expérimentalement le coefficient de partage du diiode entre deux solvants : l'eau et l'heptane, ainsi que la constante de formation  $K_f$  de l'ion triiodure. L'eau et l'heptane sont des liquides supposés totalement non miscibles.

Manipulation 1 : dans une ampoule à décanter, on verse 50 mL d'une solution de diiode dans l'heptane ; on ajoute 250 mL d'eau distillée. Après agitation vigoureuse et retour à l'équilibre, on prélève 10 mL de la phase organique et 100 mL de la phase aqueuse. Chaque prélèvement est dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration  $c_T$  égale à  $0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On appelle  $v_{1h}$  (respectivement  $v_{1e}$ ) le volume de solution d'ions thiosulfate versé à l'équivalence lors du dosage de la phase organique (respectivement de la phase aqueuse).

Manipulation 2 : dans une ampoule à décanter, on verse 50 mL d'une solution de diiode dans l'heptane et 50 mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ . Après agitation et retour à l'équilibre, on prélève 10 mL de la phase organique et 10 mL de la phase aqueuse. Chaque prélèvement est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $c_T = 0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les volumes à l'équivalence sont appelés respectivement  $v_{2h}$  et  $v_{2e}$ .

Les résultats des mesures, pour cinq séries de mesures, sont donnés dans le tableau 3 :

Tableau 3

Série de mesures n°	$v_{1h}$	$v_{1e}$	$v_{2h}$	$v_{2e}$
1	8,25	2,25	3,10	6,00
2	8,15	2,30	3,15	6,10
3	8,15	2,30	3,05	6,25
4	8,10	2,15	3,00	5,70
5	8,15	2,30	3,20	5,75

B.3.4.a. Dans la manipulation 1, on observe que la phase aqueuse est jaune clair alors que la phase organique est violette. Commenter ces différences de coloration.

B.3.4.b. Parmi les différents volumes indiqués lors de ces manipulations, indiquer ceux qui ne nécessitent pas d'être mesurés avec précision, en justifiant la réponse.

B.3.4.c. Expliquer comment on peut repérer l'équivalence dans ce type de dosage, après avoir écrit l'équation de la réaction mise en jeu.

B.3.4.d. Définir le coefficient de partage du diiode entre l'heptane et l'eau en écrivant l'équation de la réaction correspondante ; exprimer ce coefficient  $P_{h/e}$ , supposé supérieur à 1.

B.3.4.e. Calculer  $P_{h/e}$  pour chacune des séries de mesure. Commenter les résultats en termes de dispersion des mesures.

B.3.4.f. Montrer comment ces mesures permettent de déterminer la constante  $K_f$  de formation de l'ion triiodure moyennant des hypothèses simples. Calculer  $K_f$  pour chacune des séries de mesures ; commenter la dispersion des résultats. Y a-t-il concordance avec la valeur de  $K_f$  trouvée à la question B.3.2. ?

B.3.4.g. Le dosage de la phase organique par la solution aqueuse d'ions thiosulfate est un peu délicat parce que les réactifs mis en jeu dans le dosage ne sont pas dans la même phase. Indiquer comment on peut faciliter ce dosage, sachant que l'on dispose par ailleurs d'une solution aqueuse d'iodure de potassium.

B.3.5. La valeur du coefficient de partage  $P_{O/E}$  d'une espèce entre l'octan-1-ol et l'eau, liquides non miscibles, est désormais couramment utilisée pour estimer le caractère hydrophile ou lipophile d'une espèce donnée, essentiel dans le domaine des médicaments. On peut trouver des tables donnant le logarithme décimal de  $P_{O/E}$ , noté simplement  $\log P$  :

$\log P = \log \frac{C_{oct}}{C_{eau}}$ . Le tableau 4 ci-dessous en est un extrait :

Tableau 4

Espèce	Méthanol	Éthanol	Propan-1-ol	Butan-1-ol	Pentan-1-ol	Éthoxyéthane
$\log P$	- 0,77	- 0,31	+ 0,25	+ 0,88	+ 1,51	+ 0,83

B.3.5.a. Donner la formule semi-développée de l'octan-1-ol et celle de l'éthoxyéthane (ou éther diéthylique).

B.3.5.b. Indiquer, parmi les espèces du tableau 4, celle qui est la plus lipophile.

B.3.5.c. Commenter les valeurs de  $\log P$  données dans le tableau 4, en insistant notamment sur la nature des interactions mises en jeu.

B.3.5.d. Dans le cas d'une espèce présentant un caractère acide ou basique dans l'eau, il est plus pertinent d'utiliser une autre grandeur : le «  $\log D$  », dépendant du pH. Ainsi, pour l'espèce acide non chargée HA d'un couple acide-base HA/A<sup>-</sup> de constante d'acidité  $K_a$  :

$$\log D = \log P - \log [1 + 10^{(pH-pK_a)}]$$

Proposer une expression littérale pour  $D$  (fonction des concentrations des espèces HA et  $A^-$ ) afin de retrouver cette expression. On considèrera que l'espèce chargée  $A^-$  est présente uniquement en solution aqueuse.

B.3.5.e. Donner l'allure de la courbe donnant la variation de  $\log D$  en fonction du pH, pour un acide HA engagé dans un couple dont le  $pK_a$  est égal à 8,0 ; citer une application possible de ce résultat dans le domaine de la purification des mélanges organiques.

#### B.4. Les solvants classiques en synthèse organique

B.4.1. La vitesse de certaines réactions dépend beaucoup du solvant choisi, c'est le cas notamment des substitutions nucléophiles en série aliphatique ( $S_N$ ).

B.4.1.a. Écrire l'équation de la réaction de solvolysse du 2-chloro-2-méthylpropane, en notant le solvant YH.

B.4.1.b. Rappeler le mécanisme postulé de cette solvolysse et dessiner le profil réactionnel correspondant, en rappelant la signification des grandeurs portées en abscisse et en ordonnée.

B.4.1.c. Le tableau 5 donne la vitesse relative de cette réaction dans le cas de trois solvants, en référence au solvant éthanol :

Tableau 5

Solvant	Éthanol	Méthanol	Eau
Vitesse relative	1	9	$3 \times 10^5$

Expliquer ces résultats en utilisant le postulat de HAMMOND, dont on donnera l'énoncé.

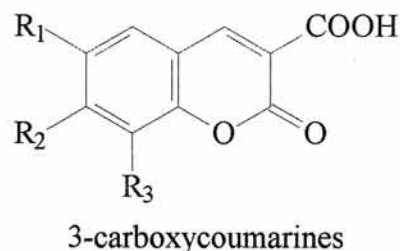
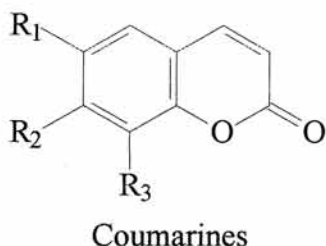
B.4.1.d. La réaction d'hydrolyse de l'ion triméthylsulfonium,  $(CH_3)_3S^+$ , conduit au diméthylsulfure  $(CH_3)_2S$  et au méthanol.

Prévoir si cette réaction sera ralentie ou accélérée si on ajoute de l'éthanol au milieu réactionnel.

B.4.2. L'eau solvant « vert » pour la synthèse organique.

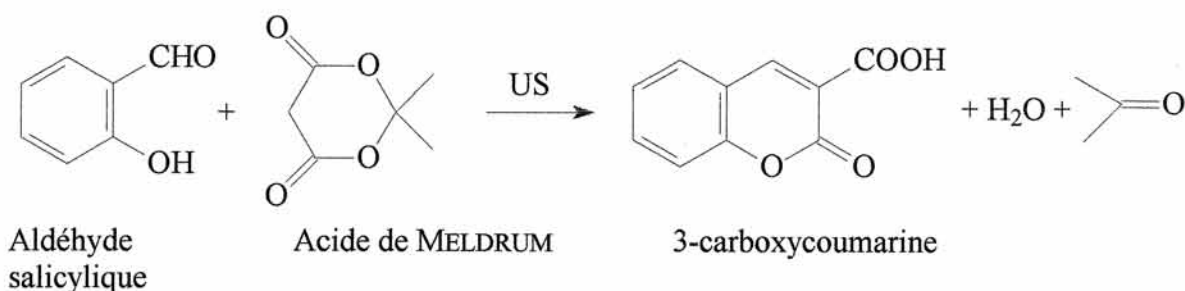
L'utilisation de l'eau comme solvant en chimie organique n'est pas très courante parce que les espèces organiques y sont souvent peu solubles, et que l'eau elle-même peut se comporter comme un réactif.

Depuis quelques années, des méthodes plus douces de synthèse organiques ont été mises au point en solvant aqueux, notamment grâce à l'utilisation des ultra-sons (notés US) qui favorisent l'émulsification du milieu. Ainsi, on peut synthétiser dans l'eau des coumarines, molécules d'origine naturelle ou synthétique qui sont utilisées dans des domaines de la chimie fine tels que la pharmacie, la cosmétique ou la parfumerie. Elles sont obtenues le plus souvent à partir de 3-carboxycoumarines.



B.4.2.a. Indiquer le nom du groupe caractéristique oxygéné présent dans les coumarines.

On s'intéresse maintenant à la synthèse de la 3-carboxycoumarine la plus simple, obtenue par la réaction dont l'équation est donnée ci-dessous :



Le rendement en 3-carboxycoumarine est de 90 % en 60 minutes dans le solvant eau en présence d'ultrasons, alors qu'il n'est que de 65 % en 60 minutes dans le solvant éthanol.

B.4.2.b. Indiquer comment les ultrasons peuvent accélérer une transformation chimique.

B.4.2.c. L'«acide de MELDRUM» est un monoacide engagé dans un couple acidobasique de  $pK_a$  égal à 5,0. Indiquer l'atome d'hydrogène responsable de cette acidité, en justifiant la réponse.

B.4.2.d. Donner le nom de l'aldéhyde salicylique en nomenclature systématique

### Partie C : de nouveaux solvants pour une chimie verte

#### C.1. Le dioxyde de carbone supercritique

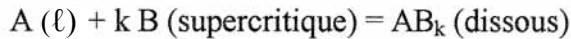
Le dioxyde de carbone supercritique est un solvant de plus en plus utilisé, notamment dans l'industrie agro-alimentaire, pour extraire des espèces telles que les vitamines, les huiles essentielles, etc.

C.1.1. Les coordonnées critiques du dioxyde de carbone sont :  $T_c = 31,2\text{ °C}$ ,  $P_c = 7,38\text{ MPa}$ . Expliquer ce que signifie l'expression « fluide supercritique » sur l'exemple du dioxyde de carbone, en représentant un diagramme de phase pression-température.

On précise que les coordonnées du point triple du dioxyde de carbone sont :  $T = -56,6\text{ °C}$  et  $P = 0,52\text{ MPa}$ .

C.1.2. Indiquer au moins deux avantages que peut présenter dans la perspective de la « chimie verte » l'utilisation d'un tel fluide pour extraire des espèces telles que des vitamines, par rapport à un solvant organique comme l'hexane, encore fréquemment utilisé.

C.1.3. La masse volumique d'un fluide supercritique (FSC), variable dépendant beaucoup de la pression et de la température, est la grandeur essentielle qui gouverne la solubilité d'une espèce donnée dans le FSC. On a pu modéliser la solubilisation d'une espèce moléculaire A liquide pure dans un FSC noté B par l'équation de réaction suivante :



À cette réaction de solubilisation est associée une constante  $K(T)$ , dont on connaît la valeur  $K_1$  à une température  $T_1$  donnée.

L'enthalpie standard de cette réaction est  $\Delta_r H^\circ$ , supposée indépendante de la température.

B et  $AB_k$  sont considérés comme des solutés.

$M_A$  est la masse molaire de A ;  $M_B$  est la masse molaire de B.

$\rho$  (exprimée en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) est la masse volumique de B, qui ne dépend que de la température et de la pression.

C.1.3.a. Retrouver l'expression suivante (équation de CHRASTIL), donnant la solubilité  $s$  de A dans B, exprimée en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , très utilisée en génie agro-alimentaire :

$$\ln s / \text{g}\cdot\text{L}^{-1} = k \ln(\rho / \text{g}\cdot\text{L}^{-1}) + \frac{a}{T/\text{K}} + b$$

$a$  et  $b$  étant des constantes à déterminer, fonctions de  $\Delta_r H^\circ$ ,  $M_A$ ,  $M_B$ ,  $K_1$ ,  $T_1$  et de  $R$ , constante des gaz parfaits. La notation  $T / \text{K}$  (dans cette formule) représente la valeur numérique de la température dans l'unité Kelvin.

C.1.3.b. La solubilité de l'huile essentielle de poivre noir a été étudiée dans le dioxyde de carbone supercritique, pour différentes valeurs de la température et de la pression. On a obtenu les résultats suivants (tableau 6) :

Tableau 6

$T$ (°C)	$P$ (bar)	$\rho$ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$s$ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
40	150	781	72,8
50	150	701	60,1
40	300	911	124,3
50	300	871	109,3

Déterminer la valeur de  $\Delta_r H^\circ$ .

Estimer la valeur de  $k$  (supposée entière) dans ces conditions et en préciser l'unité.

C.1.3.c. En observant les résultats donnés dans le tableau 6, indiquer un autre avantage de la technique de solubilisation par fluide supercritique.

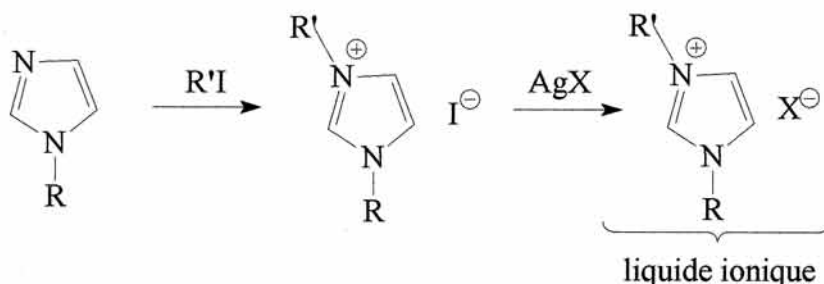
## C.2. Les liquides ioniques

Les liquides ioniques (LI) sont des liquides composés d'ions à température inférieure à 100 °C ; le cation est toujours organique. Les LI présentent de nombreux avantages en tant que solvants : ils ont une tension de vapeur faible, dissolvent bien les espèces polaires comme les espèces non polaires, sont faciles à éliminer et peu toxiques. En revanche, ils sont très visqueux et hygroscopiques et leur coût est élevé.

C.2.1. Un des premiers LI connus est le nitrate de tétraéthylammonium, synthétisé par WALDEN au début du XX<sup>ème</sup> siècle. Sa température de fusion est de 12 °C. Donner la formule semi-développée de ce LI.

C.2.2. Synthèse d'un LI

La synthèse d'un LI, dont le cation appartient à la famille des ions imidazolium, s'effectue selon la séquence suivante (R et R' sont des groupes alkyles)



C.2.2.a. L'imidazole et la pyridine sont deux hétérocycles azotés dont les formules topologiques sont indiquées ci-dessous :

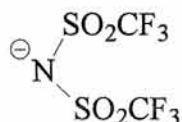
Formule		
Nom	Pyridine	Imidazole

Compléter les formules données en indiquant les doublets libres ; expliquer pourquoi ces deux espèces sont à caractère aromatique.

C.2.2.b.

Proposer un mécanisme pour la transformation effectuée, si l'iodoalcane R'I est primaire. Expliquer avec soin la régiosélectivité de la transformation

C.2.2.c. Un anion souvent utilisé, noté  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ , et appelé bistriflimide a pour structure semi-développée :

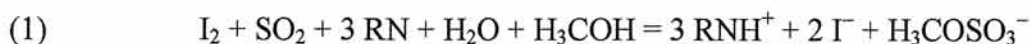


Expliquer pourquoi cet anion est qualifié de « non nucléophile ». Quel peut être l'intérêt particulier d'un LI dont l'anion est le bistriflimide ?

### C.2.3. Détermination de la teneur en eau d'un LI : méthode de KARL-FISCHER.

Les LI sont hygroscopiques et la connaissance de leur teneur en eau est fréquemment nécessaire pour estimer leur qualité. On peut estimer cette teneur par la méthode de KARL-FISCHER, décrite ci-dessous.

Cette méthode de dosage utilise le réactif de KARL-FISCHER, solution – dans le méthanol – de diiode et de dioxyde de soufre en présence d'une base notée RN (pyridine ou imidazole). En présence de l'eau contenue dans un LI, la transformation mise en jeu peut être modélisée par l'équation (1) ci-après :



Le dioxyde de soufre et la base RN sont en excès par rapport à l'eau.

La fin du titrage peut être repérée visuellement, mais une plus grande précision est obtenue par une méthode électroanalytique dans les titrateurs automatiques actuels : la potentiométrie à intensité imposée. Un courant de faible intensité est imposé dans la cellule de dosage, constituée de deux électrodes de platine, et on mesure la tension entre ces deux électrodes.

On indique enfin que seul le couple  $I_2 (H_3COH) / I^- (H_3COH)$  est un système rapide sur électrode de platine (tandis que l'espèce  $H_3COSO_3^-$  est électroinactive dans le méthanol).

C.2.3.a. Le réactif de KARL-FISCHER doit être étalonné avant usage : expliquer pourquoi.

C.2.3.b. Expliquer en quoi ce dosage permet de déterminer une teneur en eau et expliquer pourquoi l'équivalence de ce titrage peut être repérée visuellement.

C.2.3.c. Avant l'équivalence, on constate que la tension mesurée est stable et voisine de 400 mV ; au moment de l'équivalence, la tension chute brutalement à une valeur quasiment nulle et se stabilise après l'équivalence à cette valeur. Le courant imposé est ici de 10  $\mu$ A.

Expliquer le principe de ce titrage potentiométrique à intensité imposée (on pourra s'appuyer sur l'allure de courbes intensité – potentiel, éventuellement).

C.2.3.d. Le dosage de la teneur en eau de la propanone (et, en général, des aldéhydes et des cétones) s'avère impossible selon cette méthode. Donner une explication prenant en compte une réaction possible de la propanone avec le méthanol, dont on écrira l'équation.

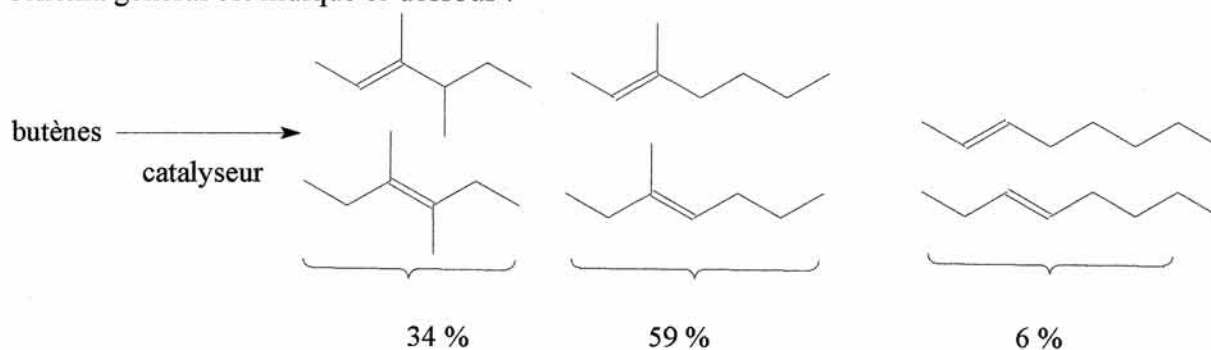
C.2.3.e. On considère un réactif de KARL-FISCHER-5, ce qui signifie qu'un volume de 1,0 mL de ce réactif réagit avec 5,0 mg d'eau.

Un échantillon de LI contient de l'eau à la concentration de  $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Indiquer le volume d'échantillon de LI à prélever pour effectuer un dosage utilisant environ 2 mL de réactif de KARL-FISCHER-5.

C.2.4. La dimérisation des alcènes : un exemple d'évolution d'un procédé pour un plus grand respect de l'environnement.

Les réactions de dimérisation des alcènes constituent une famille de réactions très étudiées en France, notamment sous la direction d'Yves CHAUVIN, prix NOBEL de Chimie en 2005. Les procédés mis en place industriellement dans le domaine de la pétrochimie ont pu être rendus plus respectueux de l'environnement et plus sélectifs grâce à l'utilisation de LI.

On s'intéresse ici au procédé Dimersol X, portant sur la dimérisation des butènes, dont le schéma général est indiqué ci-dessous :



Le catalyseur, de type ZIEGLER-NATTA, est constitué de chlorure de nickel ( $\text{NiCl}_2$ ) et d'un dérivé alkylé de l'aluminium ( $\text{EtAlCl}_2$ , où Et représente le groupe éthyle).

Le mélange obtenu est utilisé tel quel, pour améliorer le rendement des essences.

C.2.4.a. L'expression «butènes» représente en fait un mélange de trois espèces non ramifiées. Donner la formule topologique et le nom de ces trois espèces.

C.2.4.b. Donner les noms des six « octènes » représentés dans le schéma ci-dessus.

C.2.4.c. Indiquer un mécanisme possible de la réaction de dimérisation d'un alcène, sur l'exemple du propène en présence d'un acide noté HA. Préciser quel serait, *a priori*, le dimère obtenu majoritairement si l'évolution du système était sous contrôle thermodynamique.

C.2.4.d. Citer un autre exemple d'utilisation de catalyseur de type ZIEGLER-NATTA. Préciser la structure de LEWIS de  $\text{EtAlCl}_2$  et indiquer à quelle classe de composés cette molécule appartient.

C.2.4.e. La transformation s'effectue en phase liquide, sans solvant, mais la conversion en octènes est limitée par des réactions d'oligomérisation et il est difficile de récupérer le catalyseur qui est emporté dans les rejets. Expliquer ce qu'est une réaction d'oligomérisation.

C.2.4.f. On utilise depuis une vingtaine d'années une synthèse biphasique, faisant intervenir un LI. Le LI est un chlorure d'imidazolium dans lequel les butènes et le catalyseur sont bien solubles, mais pas les octènes, qui constituent alors une phase liquide séparée du LI et moins dense que lui, le catalyseur restant dans le liquide ionique.

Expliquer comment l'utilisation du LI dans cette synthèse industrielle permet de remédier en partie aux deux défauts évoqués en C.2.4.e.

### C.2.5. Des transformations sans solvant et l'activation microonde.

Les synthèses organiques sans solvant se développent de plus en plus : les transformations sont plus rapides, l'environnement est mieux respecté et la séparation dans le mélange final est souvent facilitée. Le chauffage à reflux peut alors être remplacé par un chauffage par micro-ondes, les réactifs étant déposés sur un support sec. Ce chauffage est très rapide, touche directement le mélange réactionnel et minimise les surchauffes locales.

Les micro-ondes sont situées dans le spectre électromagnétique dans le domaine de fréquence compris entre 300 MHz et 300 GHz. Dans un four micro-onde, à usage domestique comme à usage scientifique, on opère à une fréquence de 2,45 GHz.

C.2.5.a. Calculer l'énergie correspondant à la radiation micro-onde utilisée dans un four, en  $J \cdot mol^{-1}$ . Indiquer le type d'interaction avec la matière mis en jeu dans ce cas.

C.2.5.b. On soumet des échantillons de 50 mL de liquides purs initialement à 20 °C, à une irradiation micro-onde identique de durée une minute ; la pression est fixée à 1,0 bar.

On mesure la température finale : les résultats sont rassemblés dans le tableau 7.

Tableau 7

Liquide	Température finale (°C)	Température d'ébullition (°C)
Eau	81	100
Éthanol	78	78
Heptane	26	98

Comparer les résultats obtenus et conclure.

C.2.5.c. La réaction d'estérification mettant en jeu une mole d'acide carboxylique  $C_{17}H_{35}COOH$  et une mole d'alcool  $C_{17}H_{16}OH$  se fait avec un rendement de 94 % en 10 minutes en utilisant une irradiation micro-onde (puissance 350 W), le catalyseur étant l'acide paratoluènesulfonique.

Écrire l'équation de cette réaction et proposer une explication pour la valeur très élevée du rendement obtenu dans ces conditions.

C.2.5.d. Indiquer le principal inconvénient présenté par l'utilisation de l'activation micro-onde.

### Partie D : l'économie d'atomes, un principe de la chimie verte

Un important principe de la « chimie verte » est l'économie d'atomes. Ce principe stipule que les stratégies de synthèse devront privilégier l'utilisation maximale des atomes présents dans les produits de départ. Le produit final devra donc contenir le maximum d'atomes présents dans la matière première : c'est l'économie d'atomes, notée EA dans la suite.

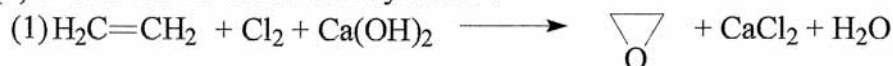
EA est un nombre sans dimension, exprimé en %, défini comme le rapport de la masse des atomes récupérés dans le produit synthétisé sur la masse des atomes engagés dans la synthèse. Plus ce rapport est proche de 100 %, plus la transformation est économe en atomes.

## D.1. Étude d'un exemple : synthèses industrielles de l'oxirane

### Synthèse n°1 (procédé à la chlorhydrine)

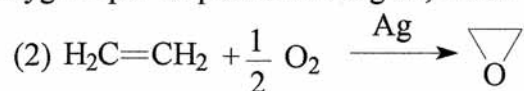
L'éthène réagit avec le dichlore en solution aqueuse pour donner la chlorhydrine (2-chloroéthanol) ; celle-ci, traitée par la chaux, fournit l'oxirane, autrefois appelé oxyde d'éthylène.

L'équation (1) ci-dessous modélise cette synthèse :



### Synthèse n°2 (procédé catalytique)

L'éthène réagit avec le dioxygène pur en présence d'argent, à 300 °C :



D.1.1. Citer une application industrielle importante de l'oxirane.

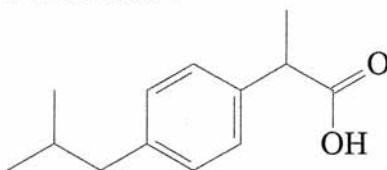
D.1.2. Donner le mécanisme de formation de la chlorhydrine, puis celui du passage de la chlorhydrine à l'oxirane en milieu basique.

D.1.3. La synthèse n°1 est désormais abandonnée, pour des raisons initialement liées au caractère toxique et corrosif du dichlore. Ces deux synthèses sont également très différentes en matière d'économie d'atomes (EA).

Calculer les valeurs de EA pour les réactions (1) et (2).

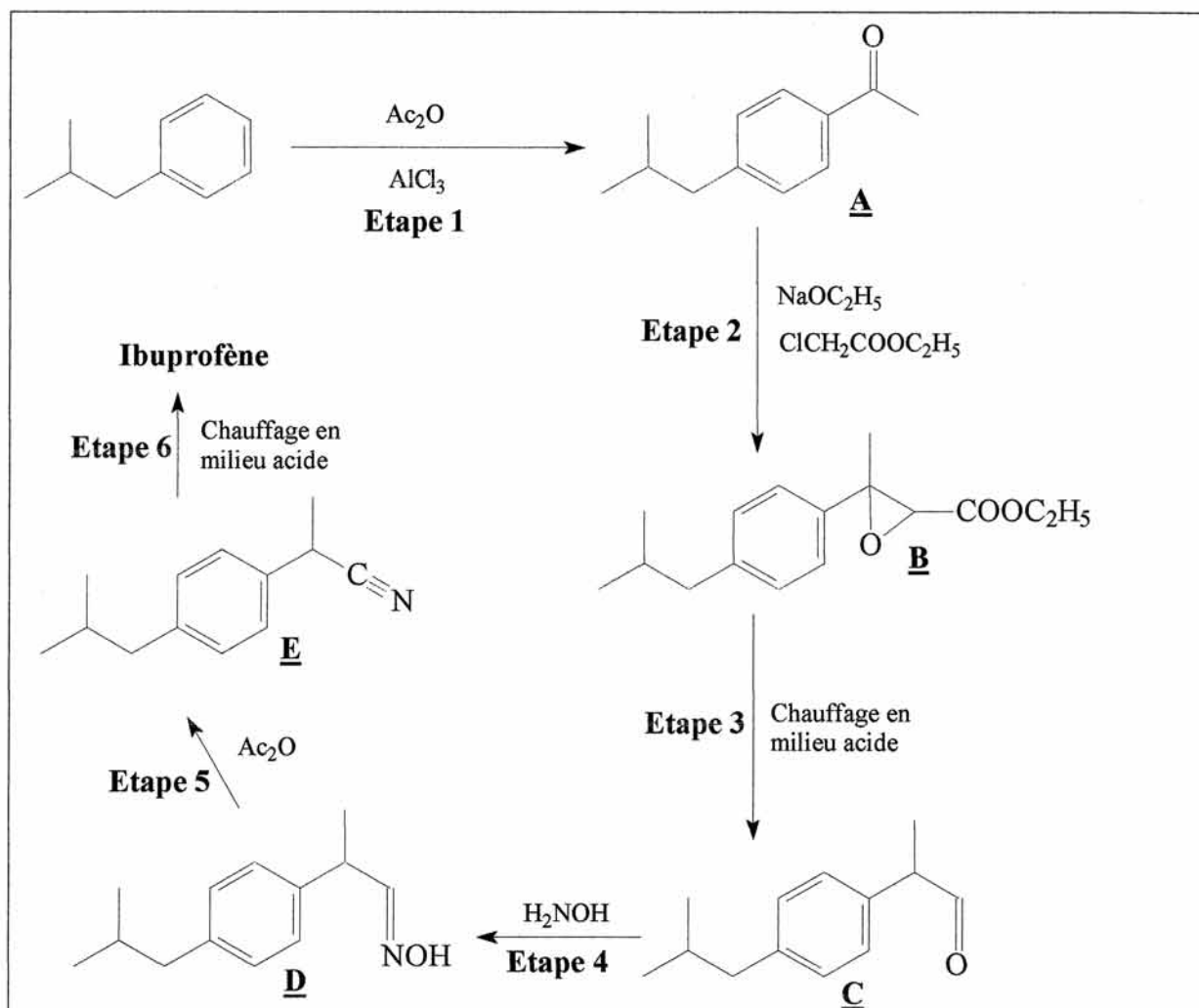
## D.2. Synthèse de l'ibuprofène et chimie verte.

L'ibuprofène est la molécule active dans de nombreux médicaments anti-inflammatoires. Sa formule topologique est indiquée ci-dessous :



D.2.1. Seule la molécule d'ibuprofène de stéréodescripteur (ou configuration absolue) *S* est active biologiquement. Donner la représentation de CRAM de cette molécule, en expliquant la démarche retenue.

D.2.2. La synthèse industrielle de l'ibuprofène par BOOTS, mise en œuvre vers 1960, utilise comme produit de départ le 2-méthylpropylbenzène et se déroule en six étapes schématisées dans le cadre ci-dessous.



D.2.2.a. Le réactif noté  $\text{Ac}_2\text{O}$  dans le schéma réactionnel est l'anhydride éthanoïque (acétique). Donner sa formule semi-développée et indiquer son rôle dans chacune des étapes où il intervient, soit les étapes 1 et 5. À quel sous-produit donne-t-il naissance dans chaque cas ?

D.2.2.b. L'étape 2 est la réaction de DARZENS. Indiquer le rôle de l'éthanolate de sodium dans cette synthèse et proposer un mécanisme pour la transformation effectuée.

D.2.2.c. L'étape 3 fait apparaître un acide carboxylique **B'** (non isolé) issu de l'hydrolyse du groupe éthoxycarboxyle  $\text{COOEt}$  de **B**. Proposer un mécanisme possible pour le passage de **B'** à **C**.

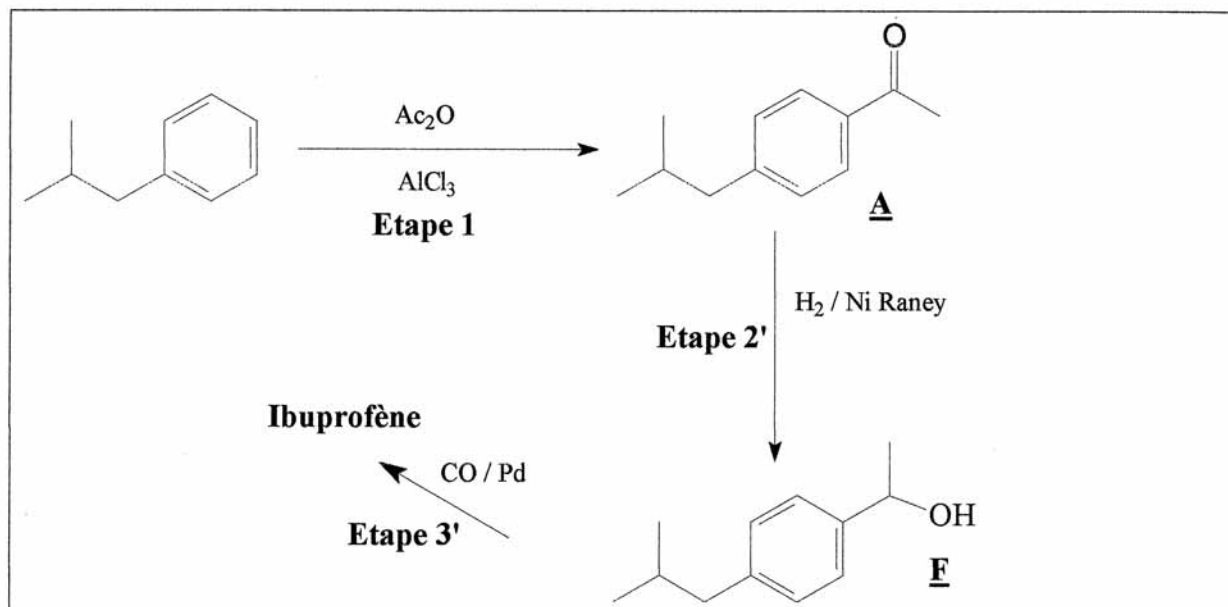
D.2.2.d. Indiquer à quelle grande famille de réactions appartient l'étape 4. Citer un exemple de transformation analogue.

D.2.2.e. L'ibuprofène obtenu en fin de synthèse est un mélange racémique. Expliquer pourquoi. Par quelle méthode chimique pourrait-on obtenir l'isomère *S* pur à partir du mélange racémique ?

En fait, cette séparation (coûteuse) n'est pas nécessaire parce que l'isomère *R* se transforme dans l'organisme en isomère *S* par voie enzymatique.

D.2.2.f. La valeur de l'économie d'atomes EA pour la transformation du 2-méthylpropylbenzène en ibuprofène racémique est de 40 % environ. Expliquer pourquoi cette valeur est si faible.

D.2.3. Une synthèse « verte » de l'ibuprofène s'est développée dans les années 80 ; elle utilise le même produit de départ (2-méthylpropylbenzène) et se déroule en trois étapes schématisées dans le cadre ci-dessous.



D.2.3.a. Écrire les équations des trois réactions mises en jeu (on ne considérera que le bilan de l'étape 1, sans faire intervenir l'hydrolyse du complexe formé entre **A** et le catalyseur  $\text{AlCl}_3$ ).

D.2.3.b. Calculer l'économie d'atomes EA pour cette synthèse « verte ». Commenter le résultat.

D.2.3.c. Quel autre avantage net présente cette synthèse par rapport à la synthèse de BOOTS ?

D.2.3.d. Le nickel de RANEY est préparé en faisant réagir une solution concentrée d'hydroxyde de sodium avec un alliage aluminium – nickel. Dans ces conditions, seul l'aluminium réagit et se transforme en ion tétrahydroxoaluminate(III).

Écrire l'équation de la réaction qui se produit et expliquer pourquoi le nickel métallique ainsi obtenu a des propriétés catalytiques intéressantes.

## Rapport sur la composition de chimie 2011

Le sujet de la composition de chimie traite de différents aspects de l'implication de la chimie dans le cadre du développement durable. De nouvelles techniques sont en plein essor pour traiter les espèces polluantes ou limiter la production de déchets : c'est « la chimie verte » ou chimie durable.

Le sujet se compose de quatre parties totalement indépendantes, elles-mêmes divisées en thèmes bien distincts.

La première partie traite de différents aspects de la liaison chimique : l'aspect structure électronique et la description orbitale d'une liaison intramoléculaire sont illustrés dans le cas du monoxyde d'azote et lors de sa coordination à un métal. L'aspect énergétique est abordé à travers l'étude thermodynamique de la réduction catalytique des oxydes d'azote.

La seconde partie porte sur la notion de solvant et de solubilité, à travers l'étude des liaisons intermoléculaires entre différents types de solvants et de solutés

La troisième partie traite des nouveaux solvants pour une « chimie verte » sur les exemples du dioxyde de carbone supercritique et des liquides ioniques.

La quatrième partie étudie l'évolution des procédés industriels de synthèse en lien avec les contraintes environnementales (principe d'économie d'atomes).

Le sujet comporte en grande partie des questions facilement abordables, nécessitant parfois directement la restitution de connaissances de base, ou s'appuyant sur des raisonnements ou calculs classiques aux niveaux du 1<sup>er</sup> cycle universitaire ou des classes préparatoires.

### Remarques générales

Les remarques à suivre rejoignent celles faites dans les précédents rapports mais, malgré la répétition que ceci représente, le jury souhaite insister à nouveau sur quelques points essentiels pour les perspectives de carrière des futurs enseignants.

Le jury tient à féliciter les candidats pour le grand nombre de copies bien présentées, mais s'étonne des rares copies dont la lecture est particulièrement difficile. Un effort de présentation est une qualité attendue pour un futur enseignant.

Les candidats manquent souvent de rigueur dans le vocabulaire utilisé ainsi que dans la présentation des réponses. Les définitions données sont généralement imprécises ou incomplètes.

Les formules littérales ne sont pas toujours écrites avant que ne soient effectuées les applications numériques. Les ordres de grandeur des résultats ne sont pas toujours vérifiés ou confrontés à la réalité ou à un simple examen critique.

L'analyse de données mérite une démarche scientifique qui n'est pas toujours mise en œuvre. Beaucoup de réponses révèlent un manque de recul et de réflexion face à l'énoncé d'un problème. Une lecture du sujet dans son ensemble permettrait de combler ce manque, ce qui semble rarement fait.

### Remarques concernant la partie A du sujet

La partie descriptive du diagramme d'orbitales moléculaires n'est en général pas traitée correctement dans son ensemble. Les réponses ne sont que partielles et révèlent des connaissances approximatives sur les principes de construction d'un tel diagramme. Ainsi, les symétries des orbitales et les notions de caractère liant, non liant ou anti-liant d'une orbitale moléculaire ne sont que rarement abordées correctement. Les questions sur la méthode VSEPR sont en général correctement traitées, ainsi que l'énoncé et l'application de la loi de BEER-LAMBERT à l'étude d'une coordination (partie A.2.5).

Les questions de thermochimie (partie A.3) n'ont pas souvent été bien résolues : un grand nombre de candidats ont utilisé l'approximation d'ELLINGHAM, peut-être par confusion avec le fait que les capacités thermiques aient été données indépendantes de la température. Par ailleurs, les calculs des grandeurs standard de réaction à 673 K ont souvent échoué, soit à cause d'erreurs de calcul trop fréquentes soit par l'utilisation de formules littérales erronées pour l'intégration des formules de KIRCHHOFF. Enfin, quelques candidats ont effectué leurs calculs de  $\Delta_r G^\circ$  avec des nombres stœchiométriques pour NO différents dans

les équations de réaction (1) et (2) sans penser à tenir compte de cet aspect dans la comparaison finale.

### **Remarques concernant la partie B du sujet**

Les réponses aux questions B.1.1 et B.1.2 révèlent des confusions ou imprécisions dans la description des différents types de liaisons intermoléculaires, parfois également confondues avec les liaisons intramoléculaires.

Ainsi, le caractère apolaire de la molécule  $\text{CO}_2$  n'est pas toujours mis en évidence ni exploité et les ordres de grandeurs des énergies d'interaction sont parfois fantaisistes.

Le phénomène de transition vitreuse est mal connu ou ignoré.

Les questions de cristallographie (partie B.1.5) ont donné des résultats très inégaux. La maille de la glace n'est pas souvent correctement décrite et les schémas sont peu clairs ou peu soignés. Si les calculs sont corrects pour une moitié des candidats environ, la valeur de la masse volumique de la glace III apparaît parfois très fantaisiste et les résultats aberrants (de 0,45 à 95 tonnes par mètre cube !) ne sont que très (trop) rarement commentés.

La partie B.2 prouve une ignorance ou des imprécisions dans les définitions de la plupart des termes. (« protique » assimilé à « acide » par exemple).

La mise en solution d'une espèce ionique n'est que peu souvent décrite correctement, malgré l'existence d'une leçon sur ce sujet.

La lecture et le simple commentaire des séries de valeurs du tableau ont été rarement effectués correctement (signe, sens de l'évolution) avant même d'en tirer une interprétation.

Partie B.3 : Trop peu de candidats ont su calculer la solubilité du diiode (question B.3.1). Pour la question B.3.2 sur la solubilité du diiode en présence d'ions  $\text{I}^-$ , ils sont encore moins nombreux à avoir pensé à écrire la conservation de la matière.

La question sur la formule de LEWIS et la géométrie de  $\text{I}_3^-$  est assez mal traitée en général.

Les calculs des parties B.3.4 et B.3.5 sont très peu abordés et souvent mal compris. Les candidats semblent avoir renoncé à traiter ces questions. La notion de coefficient de partage est rarement maîtrisée. Les quelques candidats qui ont abordé cette partie ont assez souvent calculé deux valeurs différentes pour les coefficients des manipulations 1 et 2, ce qui révèle que la notion de constante d'équilibre n'est pas vraiment comprise.

### **Remarques concernant la partie C du sujet**

Les diagrammes d'état proposés sont souvent approximatifs ainsi que la localisation de la zone supercritique. La suite est peu traitée, peut-être par manque de temps.

Question C.2.2 : les critères d'aromaticité sont souvent mal explicités en regard des molécules du sujet.

Partie C.2.3 : les calculs sont souvent corrects mais montrent l'absence d'une véritable compréhension du problème. Le principe du dosage ne semble pas compris. Les réponses aux questions de nomenclature simple ne sont pas assez rigoureuses (indication des descripteurs stéréochimiques généralement absente). La lecture du tableau semble un peu superficielle et met en évidence un manque de compétences pour extraire et exploiter des informations de manière critique.

### **Remarques concernant la partie D du sujet**

Les questions de chimie organique sont souvent bien traitées quand elles sont abordées. Les mécanismes réactionnels sont généralement connus et bien écrits.

Pour la question D.1.2, le mécanisme de formation de la chlorhydrine n'est pas souvent correctement écrit.

Le rôle de l'anhydride éthanoïque dans les différentes étapes de la question D.2.2.1 n'est pas compris. L'utilisation des flèches montre encore un manque de rigueur qui rejoint les remarques générales.

## **Conclusion**

Il est à souligner que les remarques précédentes sont destinées à servir de guide et d'encouragement pour les efforts de préparation des futurs candidats. Le jury souhaite féliciter les candidats qui ont su montrer des connaissances et des compétences solides sur les différentes thématiques de l'épreuve et faire preuve de bonnes capacités de raisonnement. La part de l'investissement en chimie lors de la préparation du concours a ainsi pu être récompensée.

SESSION 2011

---

AGRÉGATION  
CONCOURS EXTERNE

Section : **SCIENCES PHYSIQUES**  
Option A : **PHYSIQUE**

**PROBLÈME DE PHYSIQUE**

Durée : 6 heures

---

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

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

*Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.*

*De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB :** *Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

**Tournez la page S.V.P.**

# Quelques aspects de la nanophotonique

Le problème aborde plusieurs aspects de l'optique à des échelles inférieures à la longueur d'onde. Les deux premières parties sont largement indépendantes. Elles traitent respectivement des propriétés optiques des métaux et des plasmons dans un cadre classique. La troisième partie est totalement indépendante et introduit les notions de base de champ proche optique afin de discuter des fondements de la notion de résolution en optique. La quatrième partie prolonge les deux premières parties en abordant les propriétés optiques des nanoparticules métalliques. La cinquième partie porte sur le rayonnement thermique dans le vide (partie totalement indépendante) puis sur le rayonnement thermique au voisinage d'une nanoparticule en utilisant les résultats de la quatrième partie. Enfin, la sixième partie, totalement indépendante, revient sur les propriétés optiques des métaux : partant d'un cadre quantique, on établit l'approximation semiclassique qui permet de justifier l'utilisation de la mécanique classique dans la première partie.

## Quelques données

Masse de l'électron :  $m = 9,10 \times 10^{-31}$  kg

Charge de l'électron :  $-e = -1,60 \times 10^{-19}$  C

Constante de Planck :  $h = 6,62 \times 10^{-34}$  J.s,  $\hbar = h/2\pi$

Constante de Boltzmann :  $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>

Vitesse de la lumière dans le vide :  $c = 3,00 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>

Perméabilité magnétique du vide :  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  H.m<sup>-1</sup>

## Propriétés de l'or :

Vitesse de Fermi de l'or :  $v_F = 1,4 \times 10^6$  m.s<sup>-1</sup>

Temps de relaxation de l'or à température ambiante et fréquence nulle :  $\tau = 3 \times 10^{-14}$  s

Nombre d'électrons par unité de volume dans l'or :  $n = 5,9 \times 10^{22}$  cm<sup>-3</sup>

## Propriétés du carbure de silicium SiC :

Permittivité diélectrique relative du SiC (modèle de Lorentz) :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega^2 - \omega_L^2}{\omega^2 - \omega_T^2 - i\gamma\omega},$$

avec  $\varepsilon_\infty = 6,8$ ,  $\omega_L = 959$  cm<sup>-1</sup>,  $\omega_T = 779$  cm<sup>-1</sup>,  $\gamma = 11,7$  cm<sup>-1</sup>. Les pulsations sont exprimées en cm<sup>-1</sup>, c'est-à-dire sous forme de nombres d'onde  $\omega/2\pi c$ .

### Propriétés thermiques de l'eau à 288 K

Masse volumique  $\rho = 1,00 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Chaleur massique  $c_p = 4,18 \times 10^3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Conductivité thermique  $k_{\text{eau}} = 0,597 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Diffusivité thermique  $D = 1,43 \times 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

### Notations

Le produit vectoriel sera noté  $\times$ .

Les parties réelle et imaginaire sont notées  $\text{Re}(a + ib) = a$  ;  $\text{Im}(a + ib) = b$ .

### Formulaire

Expression du gradient en coordonnées sphériques :

$$\vec{\text{grad}}(\Psi) = \frac{\partial \Psi}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \phi} \vec{e}_\phi$$

Expression du double produit vectoriel :

$$\vec{A} \times [\vec{B} \times \vec{C}] = \vec{B}(\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C}(\vec{A} \cdot \vec{B})$$

# 1 Propriétés optiques des métaux. Modèle de Drude

L'objet de cette partie est d'étudier les propriétés optiques des métaux. On se propose de retrouver de façon élémentaire l'expression de Drude de la permittivité diélectrique d'un métal. Dans la dernière partie du problème, on part d'une description quantique et on introduit le modèle semi-classique des électrons. Ceci permet de justifier l'approche classique adoptée ici.

## 1.1 Modèle de Drude de la permittivité diélectrique

On cherche à modéliser les propriétés optiques des métaux en utilisant la physique classique. Plus précisément, on cherche à établir un modèle microscopique des propriétés optiques du métal. On note  $\vec{r}(t)$  le déplacement d'un électron induit par le champ électrique d'amplitude complexe  $\vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$ . On néglige la force magnétique exercée sur l'électron. On s'intéresse à modéliser la permittivité diélectrique du métal. On ne considère que la contribution des électrons libres à la permittivité dans ce qui suit.

1.1.1 Ecrire l'expression du vecteur polarisation  $\vec{P}$  en fonction du nombre  $n$  d'électrons par unité de volume, de la charge  $-e$  et du déplacement  $\vec{r}(t)$  induit par le champ électrique.

1.1.2 Calculer l'amplitude complexe  $\vec{r}_0$  du déplacement  $\vec{r}(t) = \text{Re}[\vec{r}_0 \exp(-i\omega t)]$ . On utilisera le principe fondamental de la dynamique appliqué à un électron. On introduira une force visqueuse du type  $-\gamma m d\vec{r}/dt$  qui permet de modéliser les mécanismes dissipatifs.

1.1.3 On rappelle la définition du vecteur  $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$  et de la permittivité diélectrique relative  $\varepsilon_m$ ,  $\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \vec{E}$ . Montrer que la permittivité diélectrique relative s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (1)$$

où  $\omega_p^2 = ne^2/m\varepsilon_0$ .

1.1.4 Calculer numériquement la valeur de la pulsation plasma  $\omega_p$  pour l'or. Calculer la longueur d'onde  $\lambda_p$  correspondante.

## 1.2 Conductivité électrique

1.2.1 En reprenant la même démarche, montrer que la conductivité électrique  $\sigma$  s'écrit sous la forme :

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau},$$

où  $\sigma_0 = ne^2\tau/m$  et  $\tau = 1/\gamma$ .

1.2.2 Pour caractériser la contribution des électrons libres aux propriétés optiques, faut-il connaître la conductivité et la permittivité diélectrique ou bien une seule de ces deux grandeurs ?

## 2 Plasmon de volume et plasmon de surface

Les plasmons sont des modes collectifs d'excitation des électrons dans les métaux. La première question porte sur les deux types de solution obtenues dans les milieux matériels : les ondes transverses et les ondes longitudinales. La seconde question conduit à une première approche du plasmon en tant que solution longitudinale des équations de Maxwell. La troisième question introduit le plasmon comme une onde acoustique se propageant dans le gaz d'électrons libres. Enfin, la quatrième question introduit l'étude de modes confinés à l'interface métal-vide : les plasmons de surface.

### 2.1 Propagation dans un milieu matériel

Contrairement au cas du vide, il peut exister dans les milieux matériels des solutions longitudinales aux équations de Maxwell. Cette première partie établit les relations de dispersion des solutions transverses et longitudinales.

2.1.1 On peut représenter les champs électromagnétiques sous la forme d'une superposition d'ondes planes :

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{r}, t) &= \int \frac{dk_x}{2\pi} \int \frac{dk_y}{2\pi} \int \frac{dk_z}{2\pi} \int \frac{d\omega}{2\pi} \vec{E}(\vec{k}, \omega) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \\ \vec{B}(\vec{r}, t) &= \int \frac{dk_x}{2\pi} \int \frac{dk_y}{2\pi} \int \frac{dk_z}{2\pi} \int \frac{d\omega}{2\pi} \vec{B}(\vec{k}, \omega) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)].\end{aligned}$$

On définit les composantes longitudinales et transverses par  $\vec{E}(\vec{k}, \omega) = \vec{E}_\perp(\vec{k}, \omega) + \vec{E}_\parallel(\vec{k}, \omega)$  avec :

$$\begin{aligned}\vec{E}_\parallel(\vec{k}, \omega) &= \frac{(\vec{E}(\vec{k}, \omega) \cdot \vec{k})\vec{k}}{k^2}, \\ \vec{E}_\perp(\vec{k}, \omega) &= \vec{E}(\vec{k}, \omega) - \frac{(\vec{E}(\vec{k}, \omega) \cdot \vec{k})\vec{k}}{k^2}.\end{aligned}$$

A ces deux champs correspondent deux champs dans l'espace direct de sorte que  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_\perp(\vec{r}, t) + \vec{E}_\parallel(\vec{r}, t)$ . Montrer que :

$$\text{div } \vec{E}_\perp(\vec{r}, t) = 0 ; \quad \vec{\text{rot}} \vec{E}_\parallel(\vec{r}, t) = \vec{0}.$$

2.1.2 On considère un métal caractérisé par une permittivité diélectrique relative complexe  $\varepsilon_m(\omega)$  (on note  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide) et par une perméabilité magnétique égale à celle du vide ( $\mu = \mu_0$ ). Expliquer pourquoi l'équation de Maxwell-Ampère s'écrit sous la forme :

$$\vec{\text{rot}} \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t},$$

sans qu'apparaisse la contribution d'une densité de courant  $\vec{j}$ .

2.1.3 En utilisant les équations de Maxwell reliant  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  d'une part,  $\vec{H}$  et  $\vec{D}$  d'autre part, pour une onde plane de la forme  $\vec{E}(\vec{k}, \omega) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]$ , expliciter les relations entre  $\vec{E}(\vec{k}, \omega)$  et  $\vec{B}(\vec{k}, \omega)$ .

2.1.4 Eliminer  $\vec{B}$  et montrer que l'on obtient deux relations de dispersion différentes pour les composantes transverses  $\vec{E}_\perp(\vec{k}, \omega)$  et longitudinales  $\vec{E}_\parallel(\vec{k}, \omega)$  du champ électromagnétique.

2.1.5 A quelle condition existe-t-il une solution longitudinale ? Cette solution peut-elle exister dans le vide ?

## 2.2 Plasmon de volume

2.2.1 Dans le cas d'un modèle de Drude sans pertes (équation (1) avec  $\gamma = 0$ ), quelle est la relation de dispersion de la solution longitudinale ? On appelle plasmon de volume cette solution.

2.2.2 En présence du plasmon de volume, calculer la densité volumique de charges en fonction de l'amplitude du champ  $\vec{E}_\parallel$  et du vecteur d'onde  $\vec{k}$ .

## 2.3 Modèle hydrodynamique des plasmons

On se propose dans cette partie de retrouver la relation de dispersion du plasmon de volume à l'aide d'un modèle hydrodynamique. On modélise le métal par un gaz d'électrons libres sans interactions, placé dans un milieu chargé positivement et uniformément avec une densité volumique de charge  $n_0 e$ . On introduit le champ de vitesse des électrons  $\vec{v}(\vec{r}, t)$ , le champ de pression  $\Pi(\vec{r}, t)$ , et le nombre d'électrons par unité de volume  $n_e(\vec{r}, t)$ .

2.3.1 Ecrire l'équation d'Euler pour le champ de vitesse des électrons. Justifier le fait de négliger la contribution du champ magnétique.

2.3.2 Ecrire l'équation de conservation de la masse et l'équation de Maxwell-Gauss qui relie le champ électrique à la densité de charge.

2.3.3 On cherche à établir une équation d'onde linéaire. Afin de linéariser l'équation d'Euler, on introduit la notation  $n_e = n_0 + n_1(\vec{r}, t)$  où  $n_1$  sera traitée comme une perturbation d'ordre 1. De la même façon, on note  $\Pi(\vec{r}, t) = \Pi_0 + \Pi_1(\vec{r}, t)$ . Montrer que la vitesse est un terme d'ordre 1 en  $n_1/n_0$ .

2.3.4 Montrer que  $n_1(\vec{r}, t)$  satisfait à une équation de propagation que l'on explicitera. On pourra utiliser la relation  $\partial \Pi / \partial n_e = m v_F^2 / 3$ , où  $v_F$  est la vitesse de Fermi.

2.3.5 En déduire la relation de dispersion de l'onde de densité de charges :

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{v_F^2}{3} k^2.$$

2.3.6 En vous appuyant sur les ordres de grandeur pour l'or, expliquer pourquoi il est possible de négliger la dépendance en  $k$  lorsque l'on travaille dans le visible.

2.3.7 En quoi l'onde obtenue s'apparente-t-elle à une onde acoustique ?

## 2.4 Plasmon de surface

On étudie maintenant une interface séparant un métal (milieu 2,  $z < 0$ ) du vide (milieu 1,  $z > 0$ ). On recherche l'existence d'une onde de surface, c'est-à-dire d'une onde d'amplitude décroissant exponentiellement de part et d'autre de l'interface.

2.4.1 Etablir l'équation de Helmholtz satisfaite par un champ électrique monochromatique oscillant à la pulsation  $\omega$  dans le métal et dans le vide. On supposera ici que le métal est un milieu sans pertes décrit par une permittivité diélectrique relative  $\epsilon_m$  réelle négative. De plus, on recherche une onde transverse ( $\text{div} \vec{E} = 0$ ).

2.4.2 Rappeler les relations de continuité des champs à l'interface.

2.4.3 On cherche une solution transverse ( $\text{div} \vec{E} = 0$ ) de la forme :

$$\begin{aligned} z > 0 & \quad \vec{E}_1 \exp[i(\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel} + \gamma_1 z)] \\ z < 0 & \quad \vec{E}_2 \exp[i(\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel} - \gamma_2 z)], \end{aligned}$$

où  $\vec{r}_{\parallel} = (x, y, 0)$  et  $\vec{k}_{\parallel} = (k_x, k_y, 0)$ . Pourquoi  $\vec{k}_{\parallel}$  prend-il la même valeur dans les deux milieux ?

2.4.4 Déduire de l'équation d'Helmholtz les expressions de  $\gamma_1$  et de  $\gamma_2$  en fonction de  $\vec{k}_{\parallel}$ ,  $\omega$ ,  $c$  et  $\epsilon_m$ .

2.4.5 A quelle condition sur  $\vec{k}_{\parallel}$  la solution est-elle une onde de surface ?

2.4.6 Sans perte de généralité, on considère que l'onde se propage le long de l'axe  $Ox$ . On recherche une solution de polarisation transverse magnétique  $TM(E_y = 0)$ . Etablir la relation de dispersion sous la forme :

$$\epsilon_m \gamma_1 + \gamma_2 = 0.$$

2.4.7 En déduire la relation de dispersion reliant la pulsation  $\omega$  à la composante  $\vec{k}_{\parallel}$  du plasmon de surface :

$$\vec{k}_{\parallel}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_m}{\epsilon_m + 1}.$$

2.4.8 On considère un métal décrit par un modèle de Drude sans pertes. Tracer l'allure de la relation de dispersion  $\omega(k_{\parallel})$ . Pourquoi la branche d'énergie supérieure à  $\omega_p$  n'est-elle pas un mode de surface ? Montrer que la relation de dispersion présente une asymptote pour une valeur de  $\omega$  que l'on précisera. On tracera la droite  $\omega = ck_{\parallel}$  appelée cône de lumière. Montrer que  $k_{\parallel} > \omega/c$ .

2.4.9 Montrer que les solutions ayant un vecteur d'onde  $k_{\parallel} \gg \omega/c$  sont fortement confinées dans le vide ( $z > 0$ ) au voisinage de l'interface sur une distance  $d$  que l'on précisera.

2.4.10 Expliquer pourquoi l'on ne peut pas exciter un plasmon de surface en éclairant l'interface plane avec une onde plane venant du milieu 1.

2.4.11 On modélise un atome par un dipôle oscillant à la pulsation  $\omega$  dans le visible. Si l'atome est placé à quelques nanomètres de la surface, peut-il exciter un plasmon de surface ?

2.4.12 On appelle densité d'états électromagnétiques le nombre de modes caractérisés par  $\vec{k}$  et  $\omega$  par unité de volume. En utilisant la relation de dispersion des plasmons de surface, expliquer qualitativement que la densité d'états électromagnétiques présente un pic à une fréquence que l'on précisera.

2.4.13 On modélise un atome par un système à deux niveaux d'énergies  $E_2$  et  $E_1 < E_2$  avec  $\hbar\omega_{12} = E_2 - E_1$ . La règle d'or de Fermi permet de montrer que la durée de vie de l'atome dans son état excité est inversement proportionnelle à la densité d'états électromagnétiques à la fréquence  $\omega_{12}$ . Que peut-on dire de la durée de vie d'un atome excité placé à quelques nanomètres de la surface ?

### 3 Limite de résolution et microscopie de champ proche

Alors que la communauté scientifique avait accepté depuis Rayleigh et Abbe l'idée que la demi-longueur d'onde est une limite fondamentale de résolution en imagerie optique, il a été montré en 1984 qu'il est possible de réaliser des images optiques d'objets plus petits qu'une demi-longueur d'onde et séparés d'une distance plus petite que la demi-longueur d'onde. L'objet de cette partie est de revisiter les fondements de la notion de résolution et d'introduire les bases de l'optique de champ proche.

#### 3.1 Rayonnement en champ proche

On rappelle l'expression du champ électrique rayonné en un point  $\vec{r}$  par un dipôle monochromatique de pulsation  $\omega$  de moment dipolaire d'amplitude complexe  $\vec{p}$  placé à l'origine :

$$\vec{E}(\vec{r}) \exp(-i\omega t) = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\exp(ikr)}{r} \left\{ [(\vec{u} \times \vec{p}) \times \vec{u}] + [3\vec{u}(\vec{u} \cdot \vec{p}) - \vec{p}] \left[ \frac{1}{k^2 r^2} - \frac{i}{kr} \right] \right\} \exp(-i\omega t) \quad (2)$$

où  $\vec{u} = \vec{r}/r$ ,  $k = \omega/c$  et  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide. On note  $\lambda$  la longueur d'onde dans le vide.

3.1.1 Quelle est l'expression du champ électrostatique  $\vec{E}(\vec{r})$  pour  $\omega = 0$  ?

3.1.2 Montrer que, pour des distances inférieures à une longueur que l'on précisera, on trouve un champ dépendant du temps qui a la même structure spatiale que le champ électrostatique.

3.1.3 On rappelle l'expression du potentiel scalaire généré par une distribution de charges  $\rho$  :

$$\Phi(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho(\vec{r}', t - |\vec{r} - \vec{r}'|/c)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dx' dy' dz',$$

où  $V$  représente le volume dans lequel se trouvent les charges. Rappeler l'expression du potentiel scalaire généré par une distribution statique de charges  $\rho(\vec{r}')$ . A la limite où  $c$  tend vers l'infini, comparer la solution retardée avec la solution électrostatique dans un domaine borné.

3.1.4 Expliciter l'amplitude complexe  $\Phi(\vec{r})$  du potentiel  $\Phi(\vec{r}) \exp(-i\omega t)$  dans le cas d'une distribution de charges monochromatique d'amplitude  $\rho(\vec{r}') \exp(-i\omega t)$  d'extension spatiale très petite devant  $\lambda$ . On ne s'intéresse ici qu'à un domaine proche des sources avec  $|\vec{r}| \ll \lambda$ . Montrer que les limites  $c$  infinie, fréquence nulle et courte distance coïncident.

On appellera dans ce qui suit "champ proche" la zone dans laquelle les termes en  $1/r^3$  apparaissant dans l'équation (2) donnent la contribution dominante au champ électrique.

3.1.5 Quel est l'ordre de grandeur de l'extension spatiale de la zone de champ proche si l'on travaille dans le domaine visible ? dans le domaine des micro-ondes ? dans le domaine des grandes ondes (100 kHz) ?

## 3.2 Propagation dans le vide et super-résolution

Dans cette partie, nous allons étudier l'origine de la limite de résolution des instruments d'optique. En établissant une solution générale de l'équation de propagation des ondes, nous allons retrouver l'origine de cette limite. Ceci permettra d'analyser à quelles conditions il est possible de réaliser des images avec une résolution meilleure qu'une demi-longueur d'onde. Pour simplifier les notations, nous travaillerons avec une seule composante du champ électrique, ce qui permet de se ramener à un problème scalaire. On appelle  $\Psi(x, y, z, t)$  l'amplitude réelle du champ.

3.2.1 Ecrire l'équation de propagation dans le vide satisfaite par le champ  $\Psi(x, y, z, t)$ . On note  $c$  la vitesse de propagation de l'onde dans le vide.

3.2.2 On introduit une représentation de Fourier du champ par rapport au temps :

$$\Psi(x, y, z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, y, z, \omega) \exp(-i\omega t) \frac{d\omega}{2\pi}.$$

Bien que  $\Psi(x, y, z, t)$  et  $\Psi(x, y, z, \omega)$  soient deux fonctions différentes, transformées de Fourier l'une de l'autre, nous utiliserons le même symbole  $\Psi$ . C'est la notation de l'argument ( $t$  ou  $\omega$ ) qui permet de savoir de quelle fonction il s'agit. Montrer que  $\Psi(x, y, z, \omega)$  vérifie l'équation :

$$\Delta \Psi(x, y, z, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} \Psi(x, y, z, \omega) = 0,$$

appelée équation de Helmholtz.

3.2.3 On introduit maintenant la transformée de Fourier  $\Psi(\alpha, \beta, z, \omega)$  par rapport à  $x, y$  et  $t$  :

$$\Psi(x, y, z, \omega) = \int \frac{d\alpha}{2\pi} \int \frac{d\beta}{2\pi} \Psi(\alpha, \beta, z, \omega) \exp[i(\alpha x + \beta y)].$$

Montrer qu'elle vérifie l'équation :

$$\frac{\partial^2 \Psi(\alpha, \beta, z, \omega)}{\partial z^2} + \gamma^2 \Psi(\alpha, \beta, z, \omega) = 0,$$

où  $\gamma^2 = \omega^2/c^2 - \alpha^2 - \beta^2$ .

3.2.4 Etablir l'expression de la solution générale  $\Psi(\alpha, \beta, z, \omega)$ .

3.2.5 On s'intéresse à un champ qui se propage dans le sens des  $z$  positifs. De plus, on suppose connu le champ dans le plan  $z = 0$ , noté  $\Psi_0(x, y, \omega)$ . En déduire la solution  $\Psi(\alpha, \beta, z, \omega)$  qui satisfait à ces conditions aux limites en fonction de  $\Psi_0(x, y, \omega)$ .

3.2.6 En déduire l'expression du champ  $\Psi(x, y, z, \omega)$  en tout point de l'espace  $z > 0$  :

$$\Psi(x, y, z, \omega) = \int \frac{d\alpha}{2\pi} \int \frac{d\beta}{2\pi} \Psi_0(\alpha, \beta, \omega) \exp[i(\alpha x + \beta y + \gamma z)],$$

avec  $\text{Re}(\gamma) \geq 0$  et  $\text{Im}(\gamma) \geq 0$ .

3.2.7 On considère un réseau placé dans le plan  $z = 0$ , de taille infinie, éclairé par une onde plane monochromatique de pulsation  $\omega$  en incidence normale. Le facteur de transmission du champ  $\Psi$  est de la forme :

$$t_{res}(x, y) = 1 + m \cos\left(\frac{2\pi x}{d}\right).$$

On considère deux réseaux ayant une période  $d = \lambda/10$  pour l'un et  $d = 1,5 \lambda$  pour l'autre. Montrer que l'onde diffractée est progressive dans un cas et évanescence dans l'autre.

3.2.8 En déduire que la propagation se comporte comme un filtre de fréquences spatiales. On introduira un vecteur d'onde de coupure.

3.2.9 En utilisant les propriétés de la transformée de Fourier, donner sans calcul la limite fondamentale de résolution spatiale de tout système d'imagerie travaillant en champ lointain avec un champ monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ .

3.2.10 Est-il intéressant de travailler dans un liquide d'indice  $n > 1$  du point de vue de la résolution ?

3.2.11 Estimer la taille minimale d'un pixel sur un compact disk compte tenu des limites de résolution. Les premiers systèmes travaillaient avec une longueur d'onde de 780 nm. En déduire une estimation de la capacité maximale d'un compact disk assimilé à un disque de rayon 6 cm.

3.2.12 Quel gain peut-on espérer en utilisant une longueur d'onde de 405 nm ?

3.2.13 On considère maintenant le cas où l'onde plane monochromatique éclaire une ouverture carrée de côté  $a \ll \lambda$  placée dans le plan  $z = 0$ . En déduire l'expression du champ en tout point  $z > 0$  sous la forme d'une intégrale. Est-ce que toutes les fréquences spatiales peuvent se propager en champ lointain ?

3.2.14 Montrer que si l'on place un capteur très près de la surface de sorte que l'on puisse mesurer le champ à une distance  $z$  de l'objet étudié très inférieure à  $\lambda/2\pi$ , on peut détecter la contribution de fréquences spatiales plus élevées que  $2\pi/\lambda$ . Ecrire une expression approchée de  $\gamma$  pour  $\alpha^2 + \beta^2 \gg \omega^2/c^2$ , en déduire une fréquence spatiale de coupure que l'on précisera en fonction de  $z$ . Quelle est alors la limite de résolution dans le cas où  $z \ll \lambda$  ?

3.2.15 L'auteur du premier article présentant une image avec une résolution meilleure que la demi-longueur d'onde a appelé son instrument "stéthoscope optique" en référence au stéthoscope des médecins. L'instrument consistait en une petite ouverture percée dans un plan métallique. Cette ouverture pouvait être déplacée parallèlement au plan à imager. En enregistrant l'intensité traversant l'ouverture en fonction de la position de l'ouverture, on peut ainsi former une image. Nous allons préciser ici l'analogie avec le stéthoscope :

- i) Expliquer pourquoi la modélisation précédente s'applique au cas d'une onde acoustique.
- ii) Quel est l'ordre de grandeur de la vitesse de propagation du son dans l'air, dans l'eau ?
- iii) Quel est l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du son dans le corps humain ? On considère par exemple le son émis par un cœur à une fréquence de 1 battement par seconde.
- iv) D'après le critère de résolution de Rayleigh, peut-on localiser les sons émis par les cœurs d'un fœtus et de sa mère ? Expliquer pourquoi le médecin réussit à le faire.

## 4 Quelques propriétés optiques des nanoparticules

L'objet de cette partie est d'étudier la polarisabilité d'une nanoparticule et de mettre en évidence des résonances dues à l'excitation de plasmons.

### 4.1 Polarisation d'une nanoparticule

On éclaire une nanoparticule sphérique de rayon  $a$  inférieur à 30 nm. On utilise un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est 633 nm.

4.1.1 Expliquer pourquoi on peut utiliser une approximation électrostatique pour étudier la réponse de la nanoparticule.

4.1.2 Afin de calculer le champ dans la nanoparticule, on se ramène à un problème électrostatique caractérisé par un potentiel scalaire noté  $V(\vec{r})$ . La nanoparticule est caractérisée par une permittivité diélectrique relative isotrope  $\varepsilon_m$ . La particule est dans un milieu hôte de permittivité diélectrique relative isotrope  $\varepsilon_h$  dans lequel se trouve un champ électrique uniforme  $\vec{E}_{ext}$  suivant l'axe Oz. Ecrire l'équation différentielle qui régit  $V(\vec{r})$  ainsi que les conditions aux limites.

4.1.3 On travaille en coordonnées sphériques  $(r, \theta, \phi)$  où  $\theta$  est l'angle formé entre l'axe Oz et le vecteur  $\vec{r}$ . On cherche la solution générale de l'équation différentielle qui régit  $V(\vec{r})$  sous la forme :

$$\begin{aligned} r < a : \quad V_m &= C_m z = C_m r \cos \theta \\ r > a : \quad V_h &= -E_{ext} r \cos \theta + C_h \frac{\cos \theta}{r^2}. \end{aligned}$$

Montrer que :

$$C_h = a^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_h}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_h} E_{ext}.$$

4.1.4 En déduire que le champ dans la particule  $\vec{E}_{int}$  vaut :

$$\vec{E}_{int} = \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_h} \vec{E}_{ext}.$$

4.1.5 Le potentiel  $C_h \cos \theta / r^2$  a la structure d'un potentiel dipolaire électrostatique :

$$\frac{p \cos \theta}{4\pi\varepsilon_0 r^2}.$$

En déduire que la polarisabilité  $\alpha$  de la particule, définie par  $\vec{p} = \alpha\varepsilon_0 \vec{E}_{ext}$ , s'écrit :

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_h}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_h}.$$

## 4.2 Résonance de plasmon de surface

4.2.1 On considère une particule métallique dans le vide et l'on modélise les propriétés optiques par un modèle de Drude décrit par l'équation (1) avec  $\gamma = 0$ . En négligeant l'effet des termes dissipatifs, montrer que le moment dipolaire de la particule diverge pour  $\omega_0 = \omega_p/\sqrt{3}$ .

4.2.2 On prend maintenant en compte la présence de pertes dans le modèle de la permittivité diélectrique avec  $\gamma \ll \omega_p$ . Montrer que le dénominateur de la polarisabilité s'annule pour une valeur complexe de la pulsation que l'on déterminera.

4.2.3 Tracer l'allure de  $|\alpha|^2$  en fonction de  $\omega$  au voisinage de  $\omega_0$ . On introduit la largeur totale à mi-hauteur (FWHM)  $\Delta\omega$ . En déduire le facteur de qualité  $Q = \omega_p/(\sqrt{3}\Delta\omega)$  de la résonance en fonction de  $\omega_p$  et  $\gamma$ .

4.2.4 Calculer le rapport des amplitudes du moment dipolaire à la résonance et à  $\omega = 0$  en fonction du facteur de qualité de la résonance.

4.2.5 Montrer que l'expression générale de la moyenne temporelle de la puissance dissipée par unité de volume par le champ électrique  $\vec{E}$  dans un milieu matériel caractérisé par sa permittivité diélectrique relative  $\varepsilon_m$  se met sous la forme :

$$\frac{\omega\varepsilon_0\text{Im}(\varepsilon_m)}{2}|\vec{E}|^2,$$

où  $\text{Im}(z)$  désigne la partie imaginaire de  $z$ .

4.2.6 Calculer la puissance moyenne temporelle absorbée  $P_{\text{abs}}$  par une nanoparticule éclairée par une onde plane électromagnétique monochromatique de pulsation  $\omega$  dont l'amplitude est  $E_{\text{inc}}$ . On donnera le résultat en fonction de  $\omega$ ,  $a$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_m$  et  $E_{\text{inc}}$ .

4.2.7 En déduire la section efficace d'absorption  $\sigma_{\text{abs}}$  de la nanoparticule. On rappelle que la section efficace d'absorption est égale au rapport de la puissance moyenne absorbée sur la valeur moyenne temporelle du vecteur de Poynting :

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{2P_{\text{abs}}}{\varepsilon_0 c |E_{\text{inc}}|^2}.$$

Quelle est la dimension d'une section efficace ?

4.2.8 On rappelle que la puissance moyenne rayonnée dans tout l'espace par un dipôle de moment dipolaire  $\vec{p}$  est donnée par :

$$P_{\text{ray}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\omega^4 |\vec{p}|^2}{3c^3}.$$

En déduire la puissance moyenne diffusée  $P_{\text{diff}}$  par la particule et la section efficace de diffusion :

$$\sigma_{\text{diff}} = \frac{2P_{\text{diff}}}{\varepsilon_0 c |E_{\text{inc}}|^2}.$$

4.2.9 Montrer que lorsque la taille de la particule tend vers zéro, la section efficace de diffusion devient négligeable devant la section efficace d'absorption. On envisage ci-dessous deux exemples d'application des effets de résonance des nanoparticules.

### 4.3 Application 1 : couleur des vitraux

4.3.1 Pour l'argent, la pulsation résonnante correspond à la longueur d'onde de 350 nm. La section efficace de diffusion est à peu près égale à la section efficace d'absorption pour des particules de rayon d'environ 50 nm. Certains vitraux de la Sainte Chapelle à Paris apparaissent rouge en transmission et en réflexion. Le vase de Lycurgue que l'on peut voir au British Museum apparaît rouge en transmission mais vert en réflexion. Dans les deux cas, l'effet est dû à des nanoparticules d'argent.

- i) Pourquoi le verre contenant des nanoparticules d'argent apparaît rouge par transmission ?
- ii) Expliquer les deux comportements différents et en déduire une information sur la taille des particules.
- iii) Pourquoi l'argent massif n'est-il pas coloré ?

### 4.4 Application 2 : thérapie du cancer

On envisage actuellement de soigner certains cancers à l'aide de nanoparticules d'or. Des nanoparticules d'or sont fonctionnalisées, c'est-à-dire que l'on greffe sur ces particules des molécules pouvant adhérer à l'or d'une part et pouvant se greffer sélectivement sur les cellules cancéreuses d'autre part. Le protocole consiste à ingérer par voie orale une solution de nanoparticules qui vont se fixer sélectivement sur les cellules cancéreuses. On peut alors éclairer depuis l'extérieur le patient avec du rayonnement situé dans le proche infrarouge qui est la bande spectrale de plus grande transparence des tissus vivants.

4.4.1 Quelle est l'énergie absorbée par une nanoparticule de section efficace  $\sigma_{\text{abs}}$  éclairée par un flux surfacique  $\phi$  pendant une durée  $\Delta t$  ?

4.4.2 La puissance absorbée par la particule passe par conduction dans les tissus environnants. Du point de vue des propriétés thermiques, on assimile les tissus vivants à de l'eau. Combien de particules par unité de volume sont nécessaires pour élever la température de 10 K ? On donnera le résultat en fonction des propriétés thermiques de l'eau,  $\sigma_{\text{abs}}$ ,  $\phi$  et  $\Delta t$ .

4.4.3 Application numérique :  $\Delta t = 200$  s,  $\phi = 4$  W.cm<sup>-2</sup>,  $\sigma_{\text{abs}} = 4,00 \cdot 10^{-14}$  m<sup>2</sup>.

4.4.4 En pratique, on éclaire le patient avec un faisceau de section d'environ  $1 \text{ cm}^2$ . Les expériences montrent que seule la zone éclairée conduit à une destruction des cellules. Montrer par un calcul d'ordre de grandeur que la chaleur n'a pas le temps de diffuser en dehors de la zone éclairée pendant la durée d'éclairement. Les propriétés thermiques des tissus seront assimilées aux propriétés thermiques de l'eau en première approximation.

## 5 Rayonnement thermique en champ proche

Dans cette partie nous allons explorer un autre aspect des propriétés optiques à l'échelle nanométrique. Lorsque l'on étudie le rayonnement thermique émis par la matière en se plaçant au voisinage de la matière (en champ proche), le rôle des modes propres tels que les plasmons par exemple devient prépondérant. Afin d'en rendre compte, il est possible de décrire le *rayonnement thermique* avec une approche basée sur les équations de l'*électromagnétisme*. La première question de cette partie a pour objet de retrouver l'expression du rayonnement de corps noir avec la démarche traditionnelle dans le cadre de la physique statistique. La seconde question montre que l'on peut calculer le rayonnement thermique émis par une nanoparticule avec une approche de type rayonnement dipolaire. Ceci permet notamment d'avoir accès aux propriétés du rayonnement thermique en champ proche de la particule. Nous allons examiner ces effets dans le cas particulier du rayonnement d'une nanoparticule de carbure de silicium portée à température  $T$ .

### 5.1 Rayonnement thermique dans le vide

Le but de cette partie est de retrouver l'expression du spectre du rayonnement de corps noir. En d'autres termes, on cherche à calculer l'énergie par unité de volume du rayonnement dans le vide.

5.1.1 Rappeler l'expression  $U$  de l'énergie électrique et magnétique dans le vide par unité de volume.

5.1.2 On rappelle qu'un mode du champ électromagnétique de vecteur d'onde  $\vec{k}$  et de pulsation  $\omega$  a un spectre d'énergie quantifié de la forme  $u_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ . On considère que ce mode est en équilibre thermodynamique avec un thermostat à température  $T$  avec lequel il peut échanger de l'énergie. Quel est l'ensemble représentatif adapté à la description statistique de ce système ? Quelle est la probabilité que le système soit dans un état caractérisé par le nombre quantique  $n$  ?

5.1.3 Calculer la fonction de partition  $Z$  correspondante.

5.1.4 En déduire l'énergie moyenne notée  $\bar{u}$  de ce mode.

5.1.5 En prenant en compte la polarisation du champ électromagnétique, indiquer quelle est la dégénérescence du mode caractérisé par  $\vec{k}$  et  $\omega$ .

5.1.6 Afin de retrouver l'expression de la densité spectrale d'énergie par unité de volume du corps noir, on calcule maintenant le nombre de modes par unité de volume. On s'intéresse au champ à l'intérieur d'un volume cubique de côté  $L$  très grand devant la longueur d'onde. On utilise les conditions aux limites périodiques. On considère que le champ possède la même périodicité. Quelle est la conséquence sur  $\vec{k}$  de cette condition de périodicité ?

5.1.7 En déduire le nombre  $g(\omega)d\omega$  de modes par unité de volume de pulsation comprise entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$ .

5.1.8 Montrer que la densité spectrale d'énergie par unité de volume s'écrit :

$$\frac{d\bar{U}}{d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \right] \hbar\omega.$$

5.1.9 En déduire l'expression de  $G_{E_x}(\omega)$ , densité spectrale de puissance d'une composante du champ électrique  $E_x(t)$ , définie par :

$$\overline{E_x^2(t)} = \int_0^\infty G_{E_x}(\omega) d\omega.$$

## 5.2 Rayonnement thermique près d'une nanoparticule

L'objet de cette question est de réexaminer la question de l'énergie électromagnétique dans le vide lorsque l'on se place très près de la surface de la matière. Le champ électromagnétique à l'équilibre thermodynamique dépend alors de la nature du matériau considéré. Pour illustrer ceci, nous allons considérer un cas très simple : une particule sphérique de carbure de silicium (SiC) dans du vide. On se propose de calculer la densité d'énergie électrique au voisinage de la particule. Pour ce faire, nous allons utiliser une approche électromagnétique pour calculer le champ produit par la particule à température  $T$ .

Le champ électromagnétique émis par une particule à température  $T$  est décrit comme étant le résultat du rayonnement des charges (électrons ou ions) qui ont un mouvement d'agitation thermique. A cette agitation thermique correspond un moment dipolaire fluctuant de la particule qui peut être caractérisé par sa densité spectrale de puissance à l'équilibre thermodynamique :

$$\begin{aligned} \overline{p_x^2(t)} &= \int_0^\infty G_{p_x}(\omega) d\omega \\ G_{p_x}(\omega) &= \frac{2 \varepsilon_0 \text{Im}[\alpha(\omega)]}{\pi \omega} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \right] \hbar\omega, \end{aligned}$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité de la particule. Cette expression constitue un exemple du théorème de fluctuation-dissipation.

5.2.1 La permittivité diélectrique du SiC peut être décrite par le modèle de Lorentz dans l'infrarouge rappelé dans les données, au début de l'énoncé. Montrer qu'en l'absence de pertes, une nanoparticule sphérique présente une résonance pour une fréquence que l'on précisera en fonction de  $\varepsilon_\infty$ ,  $\omega_L$  et  $\omega_T$ . Quelle est la largeur à mi-hauteur de cette résonance ?

5.2.2 Avec cette approche, nous ne sommes pas limités au calcul du rayonnement thermique en champ lointain. Calculer la densité d'énergie due au champ électrique au voisinage de la particule. On se placera à une distance pour laquelle l'approximation électrostatique est valable.

5.2.3 Calculer le rapport entre la densité d'énergie spectrale par unité de volume au voisinage de la particule et la densité d'énergie spectrale dans le vide. Expliquer pourquoi ce rapport est le rapport des densités locales d'états.

5.2.4 A l'aide de ce rapport, montrer que la densité d'énergie spectrale au voisinage de la particule peut devenir beaucoup plus grande que la densité d'énergie spectrale du rayonnement du corps noir dans le vide. On mettra en évidence un facteur lié à l'augmentation de la densité d'états par unité de volume et un facteur lié à l'augmentation de la densité d'états par unité de fréquence.

5.2.5 Tracer l'allure du spectre du rayonnement thermique au voisinage d'une particule et au voisinage de la résonance. (On ne considère que la contribution du champ électrique ici). Que peut-on dire de sa largeur en fréquence ?

5.2.6 Que peut-on dire de la cohérence temporelle du rayonnement en champ proche ? Quel est l'ordre de grandeur du temps de cohérence ?

## 6 Modèle semi-classique des électrons

L'objet de cette partie est de déduire les équations classiques régissant le mouvement de l'électron en partant de la mécanique quantique. Ceci va permettre de montrer que le formalisme classique est correct pourvu que la masse de l'électron soit remplacée par une masse effective dont on va analyser l'origine. Cette approche est appelée modèle semi-classique des électrons. Le cadre dans lequel on se place est un modèle simplifié pour lequel on suppose que l'on peut traiter les électrons de façon indépendante. Afin de simplifier les écritures, nous allons nous limiter à un problème à une dimension. On notera  $\Psi(x, t)$  la fonction d'onde décrivant un électron.

### 6.1 Description quantique de l'électron

6.1.1 Rappeler quelle est la propriété de symétrie d'une fonction d'onde d'un système de fermions identiques dans la permutation de deux fermions. Expliquer pourquoi le fait d'utiliser une fonction d'onde décrivant un seul électron est une approximation.

6.1.2 Ecrire l'équation de Schrödinger satisfaite par la fonction d'onde  $\Psi(x, t)$  en supposant que l'électron de masse  $m$  se déplace dans un potentiel uniforme et stationnaire qui sera pris nul par convention. On cherche une solution sous la forme  $\Psi_0 \exp(ikx - i\omega t)$ . L'énergie de l'électron est notée  $\mathcal{E}(k) = \hbar\omega(k)$ . Tracer l'allure de la relation de dispersion  $\omega(k)$  reliant la fréquence au vecteur d'onde.

6.1.3 Nous allons maintenant démontrer un résultat utile pour établir un lien entre la mécanique quantique et la mécanique classique. Déduire de l'équation de Schrödinger, l'identité :

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle, \quad (3)$$

où  $[\hat{A}, \hat{H}] = \hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}$  est le commutateur d'une observable  $\hat{A}(t)$  avec le Hamiltonien  $\hat{H}$  et  $\langle \hat{A} \rangle$  représente la valeur moyenne  $\langle \Psi(t) | \hat{A}(t) | \Psi(t) \rangle$  de  $\hat{A}(t)$  dans l'état  $|\Psi(t)\rangle$ .

6.1.4 Appliquer la formule générale (3) à l'observable  $\hat{X}$  et à l'observable  $\hat{P}_X$ . Montrer que l'on obtient une équation d'évolution des valeurs moyennes des observables :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{X} \rangle &= \frac{\langle \hat{P}_X \rangle}{m} \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{P}_X \rangle &= - \left\langle \frac{dV(X)}{dX} \right\rangle. \end{aligned}$$

Ces expressions constituent le théorème d'Ehrenfest. Ce résultat permet de discuter le passage à la limite classique.

## 6.2 Approximation semi-classique

6.2.1 Afin de retrouver l'image d'un électron localisé, nous considérons que l'état  $|\Psi\rangle$  est un paquet d'ondes dont le centre est donné par  $\langle \hat{X} \rangle(t)$ . Il devient ainsi possible de définir une trajectoire. On rappelle que les états stationnaires solutions de l'équation de Schrödinger dans le potentiel périodique  $V_r$  sont appelés états de Bloch et caractérisés par un vecteur d'onde  $k$  :  $\Psi(x) = u_k(x) \exp(ikx)$ , où  $u_k$  est une fonction périodique de période  $a$  et où  $k$  appartient à la première zone de Brillouin  $[-\pi/a, \pi/a]$ .

Expliquer pourquoi l'extension spatiale du paquet d'ondes doit être beaucoup plus grande que  $a$  si l'on veut adopter une description classique de l'électron, ce qui entraîne notamment que l'énergie et l'impulsion de l'électron doivent être bien définies.

6.2.2 On s'intéresse au mouvement d'un électron dans un métal en présence d'un champ électromagnétique dans le visible. L'électron est ainsi soumis d'une part à un potentiel périodique  $V_r$  de période  $a$  créé par le réseau cristallin et d'autre part au potentiel périodique  $V_E$  de période  $\lambda$  créé par le champ électromagnétique. A quelle condition peut-on considérer que  $\langle \frac{dV(X)}{dX} \rangle \approx [\frac{dV(X)}{dX}]_{X=\langle \hat{X} \rangle(t)}$  ?

6.2.3 Expliquer pourquoi le théorème d'Ehrenfest justifie l'utilisation du principe fondamental de la dynamique lorsque l'on considère le potentiel électromagnétique mais qu'il ne permet pas de traiter classiquement l'effet du potentiel  $V_r$  du réseau cristallin.

L'objet des questions suivantes est de montrer que l'on peut prendre en compte de façon effective le potentiel du réseau en introduisant une masse effective.

6.2.4 Le calcul (que l'on ne demande pas) de la valeur moyenne de la vitesse dans un état stationnaire caractérisé par le vecteur d'onde  $k_0$  conduit au résultat suivant :

$$\langle v \rangle_{k_0} = \left[ \frac{d\omega(k)}{dk} \right]_{k_0}.$$

Pourquoi peut-on considérer que cette vitesse moyenne est la vitesse d'un électron décrit par un paquet d'ondes centré en  $k_0$  dans l'espace des vecteurs d'onde ?

6.2.5 On note  $k_0(t)$  la position centrale du paquet d'ondes dans l'espace des vecteurs d'onde à l'instant  $t$ . En calculant la variation d'énergie  $dE$  de l'électron produite par le travail d'une force  $F$  pendant  $dt$ , établir la relation :

$$\hbar \frac{dk_0(t)}{dt} = F.$$

6.2.6 En calculant la dérivée temporelle de la vitesse, montrer que l'on aboutit à :

$$\frac{d \langle v \rangle}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\omega}{dk^2} F = \frac{1}{m_{eff}} F.$$

6.2.7 Que vaut  $m_{eff}$  dans le cas d'un électron dans un potentiel uniforme ?

6.2.8 Rappeler l'allure de la relation de dispersion au voisinage de  $k = \pi/a$  (on parle du bord de zone de Brillouin). En déduire que le signe de la masse effective peut être négatif au voisinage du bord de zone de Brillouin. Quelle est l'interprétation physique de ce phénomène ? (aucun calcul n'est demandé).

## Rapport sur le problème de physique 2011

Le problème de physique 2011 portait sur plusieurs aspects de la nanophotonique, un sujet de recherche très actif depuis une quinzaine d'années. Abordant différents domaines de la physique, ce problème permettait de tester les connaissances des candidats en électromagnétisme, propagation des ondes, propriétés diélectriques des milieux, physique statistique et physique quantique. Le jury a été satisfait de constater que près d'un tiers des candidats admissibles ont obtenu une note supérieure ou égale à 15/20, montrant ainsi une bonne maîtrise des concepts de base de la physique et une réelle aptitude à mobiliser leurs connaissances pour analyser des questions parfois difficiles.

### Remarques générales

Le problème de physique comporte chaque année des applications numériques simples, qui, lorsqu'elles conduisent à un résultat numérique correct, sont valorisées à condition que les unités soient indiquées et que le nombre de chiffres significatifs soit pertinent. Ce n'est malheureusement pas toujours le cas. Ainsi, de façon surprenante, moins d'un quart des copies ont obtenues les points attribués aux applications numériques pourtant élémentaires de la troisième question du problème.

De façon générale, les candidats n'ont pas une compréhension suffisante de la physique des milieux dispersifs. Nombre d'entre eux ont confondu le champ monochromatique  $\mathbf{E} \exp(ikx - \omega t)$ , qui est une fonction de  $x$  et  $t$  comportant un paramètre  $\omega$ , et la transformée de Fourier d'un champ  $\mathbf{E}(x,t)$  par rapport au temps, notée  $\mathbf{E}(x,\omega)$ . Rappelons que le champ  $\mathbf{E}(x,t)$  est une fonction du temps  $t$ , qui satisfait à l'équation de propagation, alors que sa transformée de Fourier  $\mathbf{E}(x,\omega)$  est une fonction de  $\omega$ , qui satisfait à l'équation de Helmholtz. Une équation de propagation mélangeant une dérivée seconde par rapport au temps et un indice dépendant de  $\omega$  est donc incorrecte. De même, la relation  $\mathbf{D}(x,\omega) = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \mathbf{E}(x,\omega)$  impose de travailler avec les transformées de Fourier des champs ; il n'est donc pas possible d'utiliser cette relation dans le régime temporel, où elle s'écrit  $\mathbf{D}(x,t) = \int \epsilon(t-t') \mathbf{E}(x,t') dt'$ . C'est la lourdeur de cette écriture temporelle qui conduit le plus souvent à travailler dans le domaine fréquentiel dans le cas des milieux dispersifs.

### Remarques sur la première partie du problème

La première partie abordait la modélisation, dans le cadre de la mécanique classique, des propriétés optiques des métaux. Si les calculs ont été généralement bien menés par la plupart des candidats, les questions qui exigeaient une compréhension des phénomènes sous-jacents ont été beaucoup moins bien réussies. Ainsi, le sujet invitait les candidats à calculer l'amplitude du mouvement oscillant des électrons induit par un champ électrique. Ils devaient alors en déduire soit une densité de courant, soit une polarisation dépendante du temps. Bien qu'il s'agisse des mêmes électrons, la plupart des candidats n'ont pas compris qu'utiliser une conductivité ou une permittivité diélectrique est un choix conventionnel. Au contraire, ils ont affirmé qu'il est nécessaire de connaître les deux grandeurs, comme si elles étaient indépendantes. De même, à la question 2.1.2, très peu de candidats ont réalisé que la contribution des électrons libres étant prise en compte dans la permittivité  $\epsilon$  (et donc dans le vecteur  $\mathbf{D}$ ), il serait redondant de les inclure une seconde fois dans la densité de courant  $\mathbf{j}$ .

### Remarques sur la deuxième partie du problème

La deuxième partie du problème portait sur les plasmons de surface, et débutait par une étude des ondes longitudinales et transverses. La question 2.1.3 était consacrée à l'établissement de relations entre les transformées de Fourier des champs. Bien que les calculs soient similaires à ceux développés dans le cas de l'onde plane, cette question a été mal traitée. Il s'agissait ensuite d'établir l'équation de propagation dans l'espace direct. Ainsi, la formule d'analyse vectorielle  $\text{rot}(\text{rot} \mathbf{E}) = \text{grad}(\text{div} \mathbf{E}) - \Delta \mathbf{E}$  était remplacée par l'identité  $\mathbf{k} \wedge (\mathbf{k} \wedge \mathbf{E}) = \mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) - k^2 \mathbf{E}$ . Il s'agissait de montrer qu'imposer  $\text{div} \mathbf{E} = 0$  n'est pas justifié par la neutralité d'ensemble du matériau. Au contraire, il existe une solution appelée plasmon de volume pour laquelle  $\text{div} \mathbf{E}$  est non nulle. Le choix  $\text{div} \mathbf{E} = 0$  apparaissait alors comme le choix de l'une des deux solutions possibles, celle d'un champ transverse, l'autre solution correspondant à un champ longitudinal.

Le modèle hydrodynamique n'a été correctement traité que par une minorité des candidats. Il est en particulier regrettable que trop peu de candidats maîtrisent les techniques de linéarisation. Dans la mise en équation, les correcteurs ont trop souvent observé des charges par unité de volume et des masses par unité de volume notées avec la même lettre  $\rho$ . L'équation de conservation de la charge a le plus souvent été écrite en oubliant la charge positive des ions. L'étude des plasmons de surface a permis à une partie des candidats de mobiliser efficacement leurs connaissances. Dans la mise en équation du problème, on demandait de rappeler les relations de continuité des champs électromagnétiques. L'immense majorité des candidats a introduit des courants de charge superficiels alors que l'on considérait le cas d'un métal réel. Les candidats ne semblent pas savoir que le courant de surface qui intervient dans les relations de continuité du champ magnétique tangentiel est toujours nul sauf dans le modèle idéal du métal parfait.

### **Remarques sur la troisième partie du problème**

La troisième partie abordait la notion de résolution ainsi que l'optique de champ proche. La première question se bornait à introduire la notion de champ proche à partir du rayonnement dipolaire, puis à partir des potentiels retardés. Bien que simple et sans développement technique, elle s'est révélée assez sélective. Ceci incite le jury à conseiller aux candidats de prendre le temps de la réflexion afin de traiter correctement les questions abordées. Deux points de détail méritent d'être soulignés : d'une part les applications numériques élémentaires de la question 3.1.5 ont été mal traitées, d'autre part il apparaît que de nombreux candidats pensent que la longueur d'onde typique des micro-ondes est le micromètre. Le reste de cette partie a été bien traité dans quelques bonnes copies.

### **Remarques sur la quatrième partie du problème**

La quatrième partie traitait des propriétés optiques des nanoparticules. Très peu de candidats ont su modéliser le problème électrostatique proposé, c'est-à-dire écrire une équation aux dérivées partielles du deuxième ordre assortie de deux relations de continuité aux interfaces et de deux conditions aux limites à l'infini. Seules les premières questions de la partie 4.2, qui étudiait la résonance des particules, ont été abordées. Les applications proposées conduisaient à des calculs élémentaires. Elles ont souvent été traitées et assez bien comprises.

### **Remarques sur la cinquième partie du problème**

La partie 5 abordait le rayonnement thermique. La première partie permettait d'évaluer les connaissances de base de la physique statistique. Les candidats qui l'ont abordée l'ont généralement assez bien traitée. La partie 5.2, plus originale, n'a été traitée que de façon exceptionnelle. Quelques copies ont cependant fait preuve d'une bonne compréhension des phénomènes mis en jeu.

### **Remarques sur la sixième partie du problème**

Enfin, la dernière partie revenait sur la modélisation des propriétés optiques des métaux dans un cadre quantique. Cette partie faisait appel à des connaissances élémentaires de mécanique quantique et a souvent été traitée correctement. Il faut néanmoins regretter que de nombreux candidats confondent équation de Schrödinger et équation aux valeurs propres stationnaires.

En conclusion, au travers d'un sujet de recherche contemporain, la variété des thèmes abordés dans cette épreuve a permis à de nombreux candidats de mobiliser et de valoriser leurs connaissances. Une bonne maîtrise des notions de niveau L3 permettait de traiter plus des trois quarts de l'épreuve. Les meilleures copies ont traité environ deux tiers du problème, ce qui a conduit à une distribution des notes très étalée permettant de classer efficacement les candidats. Le jury encourage donc, comme chaque année, les candidats à traiter avec soin les parties qu'ils ont choisi d'aborder, sans négliger les applications numériques.

## **Épreuves d'admission**

Les épreuves se sont déroulées du 25 juin au 9 juillet 2011  
au lycée Marcelin Berthelot (Saint-Maur-des-Fossés).

## Rapport sur la leçon de physique

### Déroulement de l'épreuve

Cette épreuve consiste en la présentation d'une leçon de 50 minutes, dont le sujet a été tiré au sort par le candidat parmi une liste qui figure dans le rapport du jury de l'année précédente. A l'issue de la présentation, le jury interroge le candidat durant une vingtaine de minutes. Cet entretien permet au jury de juger de la solidité des connaissances du candidat, de l'interroger sur ses choix ou d'aborder des points de la leçon qui seraient restés obscurs ou ambigus.

Le candidat dispose de quatre heures pour préparer sa leçon. Au cours de cette préparation, il a accès à l'ensemble des documents de la bibliothèque du concours. Cette bibliothèque possède de très nombreux ouvrages, de tous niveaux, dont la liste est disponible en ligne sur le site <http://agregation-physique.org/>. Le candidat bénéficie également durant cette préparation du soutien du personnel technique pour la mise en place du matériel expérimental souhaité pour illustrer la leçon. Les expériences sont préparées et réalisées conformément aux instructions du candidat, cependant leur présentation devant le jury s'effectue sous la seule responsabilité du candidat et en l'absence de technicien.

Un ordinateur et un vidéoprojecteur sont disponibles dans chaque salle. Le candidat peut ainsi projeter des documents tirés d'une base de données (schémas descriptifs, animations, photographies, ....) et classés par thèmes. Les programmes usuels (Word, Excel, Maple, ...) sont installés sur les ordinateurs. Le candidat dispose également d'un rétroprojecteur. Pour autant, il doit apporter lui-même ses transparents et feutres.

### Remarques générales

La leçon est une épreuve permettant au jury d'évaluer les capacités du candidat à enseigner, c'est-à-dire à transmettre un message clair et cohérent qui s'appuie sur des connaissances maîtrisées. Il ne s'agit donc pas de tenter d'éblouir le jury en exposant rapidement une vaste étendue de connaissances sur le sujet présenté, mais de se placer dans une situation d'enseignement devant un public d'étudiants qui découvrirait pour la première fois le sujet de la leçon.

Le candidat doit préciser dès le début de sa leçon, le niveau auquel il se place (classes préparatoires, première année, seconde année ou troisième année de licence), les pré-requis nécessaires et les objectifs de la leçon. Rappelons une évidence : l'intitulé des leçons impose le sujet, même si c'est de façon assez large. Tout développement hors sujet, même correctement traité, est mal perçu par le jury, qui considère que le candidat n'a pas compris le sujet, ou qu'il a tenté de le contourner. En revanche, certaines leçons concernent des domaines tellement vastes qu'il est impossible d'être exhaustif : certains choix sont à faire, qui doivent être précisés et justifiés (cette remarque ne concerne évidemment pas les sujets dont l'intitulé comporte la conjonction « et », qui impose donc l'étude de tous les aspects énoncés).

Le candidat aura à cœur de faire ressortir très clairement quelques messages forts de sa leçon.

### Un peu de bon sens pédagogique

Beaucoup de candidats choisissent de laisser le plan au tableau ou de l'écrire à l'avance. Il ne s'agit pas d'une demande du jury, cela n'est pas du tout indispensable, en particulier lorsque le plan occupe la moitié de l'espace disponible. Cependant, il est essentiel que ce plan apparaisse clairement au cours de la présentation et il faut toujours réécrire le titre des paragraphes afin de permettre au jury de suivre. Le candidat doit se soucier de la lisibilité de son exposé. Suivre une leçon dans le noir écrite à la craie bleue, orange ou rouge, lire des transparents écrits en vert, mal projetés, déchiffrer des diapositives minuscules est pénalisé par le jury.

Le candidat dispose de documents d'une banque de données qu'il peut projeter au jury. Ces diapositives permettent de gagner du temps dans le cas de schémas complexes ou de tableaux de valeurs. Elles ne sont pas destinées à remplacer de façon systématique le tracé d'un schéma simple. Rappelons également que lorsque l'on utilise une diapositive toute faite, il importe d'utiliser les mêmes notations ou d'indiquer la correspondance entre les notations de la diapositive et celles qui sont utilisées dans l'exposé. De même, il

est indispensable de respecter une uniformité de notation entre les calculs menés au tableau et ceux présentés sur transparents. Signalons enfin que la base de données a été construite à partir de schémas ou d'illustrations (soigneusement) scannés sur des ouvrages de la bibliothèque. Mais la présence d'un document dans la base de données n'est pas un gage absolu de sa qualité, et le candidat doit réfléchir à la pertinence de ses choix pour illustrer clairement tel aspect de la leçon.

### **Desiderata du jury**

La leçon est une épreuve destinée à recruter des enseignants et pas uniquement à tester des connaissances. Par suite, il vaut beaucoup mieux exposer clairement des notions simples plutôt que de présenter des exemples élaborés mais non maîtrisés.

Le jury est particulièrement sensible à la précision et la rigueur des candidats, à la logique dans le déroulement des idées au cours de la leçon et à l'honnêteté intellectuelle. Le jury apprécie également l'emploi de l'analyse dimensionnelle, les ordres de grandeur, les applications et valeurs numériques. Concernant ce dernier aspect, les conditions doivent le cas échéant être précisées, c'est par exemple le cas pour les valeurs de viscosité ou de tension de surface. Ajoutons que derrière les signes et conventions se cachent bien souvent les points clés d'une notion physique. C'est le cas pour l'induction où les candidats font trop souvent preuve d'une négligence que le jury est enclin à sanctionner. De petits dessins au tableau aident souvent à lever des ambiguïtés et à préciser un raisonnement, le candidat aurait tort de s'en priver. Il faut détailler les démonstrations des résultats importants.

On comprendra que le jury soit fortement contrarié lorsque les systèmes dont on parle ne sont pas bien définis, lorsqu'il voit des égalités entre vecteur et scalaire, lorsque le discours se veut trop général et en perd par suite sa substance ou lorsqu'une expression « tombe du ciel » sans que le candidat soit en mesure de justifier ni son origine ni son sens physique.

Le jury invite les candidats au cours de leur année de préparation à se poser des questions, à dégager des idées physiques à partir des formules mathématiques et à ancrer les leçons dans la réalité.

De même, il nous semble important pour un enseignant de savoir dégager la généralité des concepts présentés. Par exemple, lorsque la notion de facteur de qualité est présentée, il est opportun de mentionner son importance dans d'autres domaines de la physique. De même, la notion de quantification peut être abordée dans différents contextes.

Bien que les leçons soient issues d'une liste connue à l'avance, il n'existe pas de leçon type ou étalon à l'aune de laquelle le jury évaluerait toute prestation. Pour autant, il y a dans certaines leçons des passages incontournables. Le jury s'est par exemple étonné d'entendre certains candidats parler de cinématique relativiste sans évoquer la composition des vitesses ... L'ensemble des leçons permet d'aborder les grands étapes des avancées de la connaissance en physique. Il est regrettable à cet égard de constater que les candidats ignorent les prix Nobel associés aux notions qu'ils présentent.

### **Savoir mener des calculs**

Plusieurs leçons exigent de présenter des calculs. Nous recommandons au candidat de motiver la nécessité de faire le calcul et d'en présenter l'objectif avant de le mener. Les systèmes concernés doivent être clairement circonscrits. De même, les hypothèses qui encadrent ces calculs doivent absolument être explicitées (cela constitue d'ailleurs une partie du travail que le candidat est invité à faire lors de son année de préparation). Dans de rares cas, la présentation exhaustive de la suite des calculs au tableau peut être trop longue relativement au temps imparti : le candidat peut alors avoir recours à des transparents. Toutefois, le jury souhaite d'une part avoir le temps de lire chaque ligne du transparent et d'autre part que le gain de temps correspondant soit consacré à une interprétation ou des commentaires physiques des résultats. Naturellement, il n'est pas raisonnable de mener tous les calculs sous forme de transparents.

Les calculs ne doivent pas servir de refuge pour « gagner » du temps. De plus, ils peuvent dans certains cas être évités grâce à des arguments dimensionnels. C'est par exemple le cas pour l'expression de l'entropie utilisée pour discuter la désaimantation adiabatique. La priorité doit être de « faire parler » les équations.

### **Les illustrations expérimentales**

Les illustrations expérimentales sont vivement encouragées. Dans la plupart des cas, il est recommandé de présenter un schéma clair et annoté de son expérience soit au tableau, soit sur transparent. L'expérience peut être qualitative mais doit être interprétée avec soin et exploitée au maximum. Il n'est pas nécessaire de multiplier ces expériences mais il est indispensable de bien les utiliser. Si on choisit de présenter une expérience il faut l'analyser et non pas simplement la considérer comme une illustration de la théorie. Il faut

également être en mesure de répondre aux questions relatives au montage expérimental. Ces remarques s'appliquent également à la présentation d'expériences historiques.

### **Les applications**

Le jury apprécie toujours une discussion sur les applications des concepts exposés au cours de la leçon. Toutefois, il ne souhaite pas d'inventaire ou de catalogue. Il préfère quelques exemples bien maîtrisés. Il est toujours regrettable de voir des candidats citer des applications et être incapables de répondre à la moindre question sur les exemples qu'ils ont mentionnés.

### **Les questions**

Le jury pose différents types de question. Il peut être amené à demander des éclaircissements sur certains passages de la leçon ou à prolonger à un niveau plus avancé certains points de la leçon. Le candidat peut naturellement appuyer ses réponses sur ses connaissances de niveau master.

Pour finir, le jury apprécie les leçons menées avec dynamisme et enthousiasme, témoignant du plaisir du candidat à transmettre son intérêt pour les sciences physiques.

## **Remarques particulières sur quelques leçons**

**Leçon 2** : Il est important de dégager le cas où l'on peut négliger le caractère non galiléen d'un référentiel.

**Leçon 4** : les candidats ignorent trop souvent les principes de fonctionnement et les performances des gyroscopes modernes.

**Leçon 6** : cette leçon exige une grande rigueur dans l'exposé tant sur les notions fondamentales de relativité restreinte que sur les référentiels en jeu. Elle invite les étudiants à faire preuve d'une grande pédagogie pour présenter des notions a priori non intuitives et faire ressortir les limites de l'approche classique. Un exposé clair de la notion de composition des vitesses et de ses propriétés est incontournable dans cette leçon.

**Leçon 8** : l'exemple de l'écoulement de Poiseuille cylindrique n'est pas celui dont les conclusions sont les plus riches. Les candidats doivent avoir réfléchi aux différents mécanismes de dissipation qui peuvent avoir lieu dans un fluide.

**Leçon 9** : la notion de viscosité peut être supposée acquise. L'essentiel de l'exposé doit porter sur les fluides newtoniens : le cas des fluides non newtoniens, s'il peut être brièvement mentionné ou présenté, ne doit pas prendre trop de temps et faire perdre de vue le message principal.

**Leçon 10** : le lien avec les potentiels thermodynamiques n'est pas souvent maîtrisé. Il est important de dégager clairement l'origine microscopique du phénomène.

**Leçon 12** : cette leçon donne l'occasion de faire le lien entre une approche expérimentale où les coefficients de réponse d'un système physique sont étudiés et le cadre théorique de la thermodynamique qui établit des liens ou des contraintes sur ces diverses quantités. Peu de candidats, malheureusement, abordent la leçon dans cet état d'esprit.

**Leçon 13** : nous ne saurions que trop insister sur l'importance d'écrire systématiquement les variables et paramètres des fonctions thermodynamiques introduites au cours de la leçon. Si l'analogie avec la mécanique peut se justifier, nous invitons les candidats à bien identifier le message qu'ils souhaitent transmettre. Les potentiels thermodynamiques sont des outils puissants dont l'illustration ne doit pas se réduire au cas d'un corps pur en contact avec un thermostat.

**Leçon 14** : la division de la fonction d'état entropie en deux termes introduit plus de confusion qu'elle n'apporte en général d'éclaircissement. Quel est en effet le statut mathématique de chacun des deux termes ? Cette décomposition est plus naturelle pour la thermodynamique de systèmes proches de l'équilibre et les liens entre flux et affinités. Pour autant, ces notions qui doivent être connues des candidats ne sont pas indispensables à la présentation de la leçon elle-même.

**Leçon 21 et 22** : dans ces deux leçons, le plus grand soin dans la définition des orientations et des conventions de signe s'impose. Les applications doivent occuper une place significative dans la présentation. Pour la leçon 21, il n'est pas nécessaire de traiter en détail les deux types d'induction. Pour la leçon 22, ce ne sont pas les machines de technologie complexe qui illustrent le mieux les idées en jeu. Les notions de base sur l'induction sont supposées connues.

**Leçon 23** : le jury souhaiterait que le terme de résonance soit dûment justifié sans oublier une discussion du facteur de qualité.

**Leçon 24** : le jury n'attend pas une présentation abstraite et très générale de la notion de système bouclé. Il estime indispensable de s'appuyer sur au moins un exemple concret et détaillé avec soin.

**Leçon 27** : cette leçon peut être l'occasion d'introduire le modèle limite de l'onde plane progressive harmonique et de la comparer éventuellement à l'onde sphérique.

**Leçon 37** : les conditions de l'approximation de Fraunhofer doivent être clairement énoncées. Pour autant, elles ne constituent pas le cœur de la leçon.

**Leçon 39** : trop souvent, il y a confusion entre les processus élémentaires pour un atome et un ensemble d'atomes. De même le candidat doit préciser au cours de sa leçon le caractère monochromatique ou non du champ de rayonnement qu'il considère.

**Leçon 40** : le transfert de quantité de mouvement est souvent présenté par le biais de l'expérience de Compton, il peut également être illustré à l'aide d'applications modernes de l'interaction atome-rayonnement. Cette leçon peut éventuellement permettre de parler de la notion de superposition d'états. Au cours des questions, le jury a été surpris de constater que la notion de spin associée à un photon n'est pas toujours maîtrisée.

**Leçon 42** : cette leçon ne doit pas se résumer à un catalogue d'expériences retraçant l'histoire de la mécanique quantique, ni à une juxtaposition d'exemples sans une logique didactique. On attend par suite du candidat un choix raisonné d'un petit nombre d'exemples, traités de manière suffisamment approfondie afin de faire ressortir quelques concepts propres à la mécanique quantique.

**Leçons 43 et 44** : dans le traitement de l'effet tunnel, les candidats perdent souvent trop de temps dans les calculs. Le jury invite les candidats à réfléchir à une présentation à la fois complète et concise sans oublier les commentaires physiques relatifs à la dérivation de la probabilité de transmission. Certains candidats choisissent d'aborder le cas de la désintégration alpha mais ne détaillent malheureusement pas le lien entre la probabilité de traversée d'une barrière et la durée de demi-vie de l'élément considéré. La justification des conditions aux limites est essentielle ! Le microscope à effet tunnel peut être un bon exemple d'application s'il est analysé avec soin (hauteur de la barrière, origine de la résolution transverse, ...)

**Leçon 45** : le modèle de la goutte ne peut être simplement énoncé. Le candidat qui ferait le choix d'en parler doit commenter la physique inhérente à chaque terme du modèle. Cette leçon ne peut se réduire à un catalogue d'informations diverses et variées.

**Leçon 47** : il faut clairement dégager l'origine de la stabilité de la liaison chimique.

**Leçon 51** : le moment magnétique, son image semi-classique et son ordre de grandeur doivent être maîtrisés. De même, le lien avec l'ordre de grandeur de l'aimantation d'un aimant doit être connu.

**Leçon 55** : une simulation numérique bien présentée peut enrichir cette leçon.

**Leçon 56** : les invariances peuvent être traitées dans cette leçon.

## Rapport sur la leçon de chimie

La leçon de chimie est la première partie (notée sur 15 points) d'une épreuve qui en comporte deux. La seconde partie (notée sur 5 points) est une interrogation sur la compétence « Agir en tant que fonctionnaire de l'État et de façon éthique et responsable » ; cette partie fait l'objet d'un rapport distinct à la suite du présent rapport.

L'épreuve se déroule de la façon suivante :

1. une première partie de 50 minutes pour présenter l'exposé de la leçon. Un entretien de 20 minutes environ suit cet exposé ;
2. une deuxième partie de 10 minutes pour répondre à la question posée au sujet de la compétence « Agir en tant que fonctionnaire de l'État et de façon éthique et responsable », suivie d'un entretien de 10 minutes environ.

Le coefficient de l'épreuve est passé de 3 à 4 pour tenir compte de ce changement mais le temps de préparation est toujours de 4 heures. Il revient donc au candidat de préparer les deux parties pendant cette durée.

### La leçon de chimie

Le présent rapport concerne les épreuves de la session 2011 et est destiné à aider les candidats à l'épreuve de la prochaine session. Les précédents rapports sont toujours à disposition sur le site de l'agrégation <http://agregation-physique.org>. Leur lecture attentive est conseillée à tous les candidats, les remarques sont toujours d'actualité mais cette lecture doit s'enrichir du présent rapport pour tenir compte de l'évolution de l'épreuve et de certains sujets.

Quelques remarques ou conseils pourront sembler redondants, mais le jury souhaite renouveler certaines recommandations devant la persistance d'erreurs tant dans la démarche pédagogique que dans la pratique expérimentale.

Lors de cette session, le jury a pu assister à d'excellentes prestations au cours desquelles des candidats ont fait preuve de compétences pédagogiques, de connaissances scientifiques solides et de capacités à les mettre en œuvre dans une démarche construite et personnelle. Le jury regrette cependant d'assister parfois à des prestations révélant des faiblesses importantes, tant dans le domaine des connaissances que dans la capacité à proposer une leçon structurée. Les imprécisions dans l'exposé de notions, des gestes expérimentaux trop approximatifs, ou l'absence d'analyse critique d'un résultat sont en effet sanctionnés.

### Quelques remarques générales

Depuis la session 2010, les intitulés des leçons situent le niveau souhaité en distinguant deux niveaux :

- niveau lycée (leçon L) ;
- niveau classe préparatoire aux grandes écoles (CP).

Cette indication générale doit aider le candidat à situer sa leçon sans contrainte d'un programme d'une classe précise, pour construire un exposé personnel en s'inspirant de notions au programme dans plusieurs sections et/ou sur plusieurs années. Cela donne une liberté par rapport aux pré-requis et permet de mieux répondre au titre de la leçon.

Par exemple, pour la leçon 4 « Molécules de la santé : acides aminés et peptides », se limiter aux notions du programme de la classe de Terminale de la série Sciences et Techniques de la Santé et du Social permet certes d'aborder l'étude des acides aminés et de la liaison peptidique mais ne traite pas assez précisément des protéines et de leur structure.

De même, pour la leçon 33 « Hydrométallurgie », suivre le déroulé du programme de classe préparatoire PSI limite l'exposé au cas du zinc, ce qui n'est pas indiqué dans l'énoncé.

De plus, la mise en place de la réforme du lycée s'accompagne de préconisations pédagogiques importantes que ne peuvent ignorer de futurs enseignants. On ne saurait trop recommander aux candidats de s'imprégner de ces nouveaux programmes et en particulier des préambules des différents niveaux des diverses filières pour construire une leçon en adéquation avec les principes d'une démarche scientifique.

## La préparation (4 heures)

### Les ressources documentaires

Pendant la préparation de la leçon, les candidats ont accès à une bibliothèque contenant des ouvrages du secondaire et du supérieur, ainsi que quelques articles et revues spécialisées. Tous ces ouvrages peuvent être transportés dans la salle de préparation et de présentation de la leçon.

Le jour du tirage au sort, les candidats peuvent visiter les lieux et découvrir les documents à disposition. Ces ressources doivent aider les candidats, après lecture attentive de l'intitulé de la leçon, à bâtir un plan, à rechercher les protocoles d'expériences possibles.

Les manuels du secondaire disponibles sont ceux des anciens programmes comme des nouveaux programmes. Certains ouvrages un peu anciens proposent parfois des protocoles utilisant des produits déconseillés en raison de préoccupations environnementales ou désormais non disponibles dans les laboratoires. C'est le cas notamment de certains solvants. L'équipe technique oriente alors le candidat vers d'autres produits.

**La banque de données numérisées mise à disposition des candidats lors de cette session et des précédentes sera supprimée dès la session 2012 en raison de difficultés d'adaptation et du manque de regard critique souvent constatés de la part de certains candidats par rapport à cette base.**

### Le rôle de l'équipe technique

Le candidat doit, après avoir pris connaissance de son sujet, fournir à l'équipe technique une fiche comportant la liste détaillée du matériel et des produits demandés. Compte tenu des contraintes locales, il peut parfois être nécessaire d'adapter un protocole issu de la littérature.

Pendant la préparation, le candidat bénéficie de l'assistance de l'équipe technique, et ce, durant tout le temps de la préparation.

Les salles disposent d'un ordinateur équipé des logiciels de traitement de données et certains logiciels de simulation, d'un vidéoprojecteur et d'un rétroprojecteur. Le candidat peut préparer des transparents (non fournis) pour les utiliser au cours de la présentation.

L'équipe offre son aide notamment pour la prise en main de logiciels ou l'acquisition de mesures répétitives et apporte son assistance à la demande du candidat en respectant ses indications pour la mise en place et la réalisation de certaines expériences. La prise en main des logiciels ne s'improvise pas le jour de l'oral, quelques candidats échouent dans l'interprétation des données enregistrées, par manque d'aisance dans l'utilisation du logiciel. La mise en œuvre effective des expériences et leur exploitation sont naturellement sous la responsabilité du candidat.

Il est vivement conseillé, pendant la préparation, d'avoir testé toutes les manipulations présentées devant le jury afin d'éviter toute improvisation pendant le déroulement de l'épreuve. Le jury conseille également de réfléchir soigneusement pendant la préparation au scénario de la présentation, aux étapes des expériences qui seront présentées et à celles qui seront déjà réalisées en préparation mais exploitées ou terminées pendant l'exposé.

Le candidat veillera ainsi à disposer en quantités suffisantes du matériel et des produits qui lui seront utiles lors de la présentation. Pré-peser ou mesurer les quantités de réactifs utiles peut permettre de gagner un temps précieux lors de la réalisation de certaines manipulations.

## La présentation de la leçon (50 minutes)

**L'exposé** dure au maximum 50 minutes. Le jury avertit le candidat lorsque le temps de présentation approche de son terme (cinq minutes avant la fin, correspondant à 10 % du temps de présentation). Les leçons écourtées significativement sont sanctionnées et les candidats dépassant les 50 minutes réglementaires sont interrompus. La gestion du temps est importante : il convient de ne pas déséquilibrer la leçon en traitant à la hâte et, par conséquent, de manière confuse dans les dernières minutes, un pan entier du sujet proposé. Les dernières minutes de la leçon sont souvent mal utilisées : la conclusion doit être pensée à l'avance et ne pas reprendre mot pour mot une introduction éventuelle. La leçon a permis, en principe, d'avancer dans la compréhension de la chimie et cela doit apparaître naturellement en fin d'exposé.

Lors de l'exposé, le candidat peut utiliser plusieurs moyens de communication : tableau, vidéoprojecteur, rétroprojecteur et caméra. Souvent, il le fait avec dextérité et efficacité. Pour pouvoir laisser apparent le plan de l'exposé, le candidat choisira le tableau ou un transparent préparé à l'avance selon la configuration de la salle. Le jury apprécie que les équations associées aux transformations chimiques ou les calculs numériques importants soient, dans la mesure du possible, présentés par le candidat sur le tableau avec un minimum d'aisance par rapport à ses notes. Le vocabulaire doit être précis et rigoureux scientifiquement. Les fautes d'orthographe ou les expressions familières sont à proscrire. Bien sûr, le jury est sensible à une présentation claire et dynamique.

### **Remarques générales sur la présentation**

Le candidat présente une leçon, certes déconnectée de la réalité de la classe, mais la présentation doit en avoir la structure, c'est-à-dire une introduction, une contextualisation voire une problématique, un fil conducteur, des illustrations expérimentales exploitées et une conclusion. L'introduction ne peut se limiter à des pré-requis, les concepts doivent être appréhendés de façon plus globale (transdisciplinaires entre autre) par rapport aux connaissances supposées assimilées jusque là par les élèves auxquels s'adresse le candidat. Les objectifs de la leçon sont trop rarement présentés.

Quel que soit le titre de la leçon, l'exposé doit être contextualisé et inclus dans une démarche d'apprentissage à un niveau donné (lycée ou classe préparatoire). Les choix des notions abordées pendant la leçon doivent être justifiés en regard de cette démarche, qu'il s'agisse de savoirs nouveaux ou d'une mise en perspective par l'expérimentation de savoirs théoriques déjà acquis. Les expériences présentées peuvent alors permettre d'appréhender, de valider ou démontrer les limites de certains modèles en s'appuyant sur des exemples concrets rencontrés au laboratoire ou dans l'industrie.

Les schémas présentés doivent être soignés. La description claire du montage réel sur la paillasse est parfois plus efficace et pertinent qu'une image mal adaptée.

Le jury attend également de la part du candidat une maîtrise des concepts théoriques énoncés. Il n'est pas concevable pour un futur enseignant d'exposer des notions qu'il ne domine pas. Ainsi les structures, les noms des composés chimiques utilisés lors de la présentation doivent être connus ainsi que leurs propriétés physico-chimiques élémentaires (états physiques, propriétés de solubilité....). Les états de la matière doivent être précisés lors de l'écriture des équations de réaction. Certaines notions fondamentales comme la notion d'élément chimique, la variance, la définition d'une transformation totale, les phénomènes de corrosion et les courbes intensité-potentiel ou encore les phénomènes responsables de la couleur des composés posent toujours beaucoup de problèmes aux candidats.

**Les expériences** doivent être présentes dans toutes les leçons. Elles permettent d'illustrer la leçon, de mettre en valeur les compétences expérimentales du candidat et de montrer ses capacités à les inclure dans un scénario pédagogique.

Même si le jury a pu assister à des présentations intégrant des illustrations expérimentales probantes, il déplore que certains candidats n'en proposent toujours pas malgré les recommandations des précédents rapports. Une leçon dépourvue d'expériences adaptées sera toujours sanctionnée.

Le jury a observé également la démarche non scientifique de quelques candidats qui exposent en premier lieu des modèles théoriques, et n'utilisent l'expérience que comme vérification de résultats annoncés.

Le jury constate encore que quelques candidats font preuve de peu de recul par rapport aux protocoles expérimentaux qu'ils mettent en œuvre. Les protocoles types issus de la littérature, même de référence, ne doivent pas être considérés comme faisant foi dans toutes les circonstances et doivent être adaptés aux choix pédagogiques du candidat. Le jury apprécie que le candidat fasse preuve d'esprit critique dans leur mise en œuvre et qu'il diversifie ses sources.

Les expériences doivent être abouties et, au cours de l'exposé, doivent conduire, lorsqu'elles sont qualitatives, à des conclusions et, lorsqu'elles sont quantitatives, à des exploitations rigoureuses. Le jury regrette que le candidat évoque des expériences qu'il aurait pu faire, ou ébauchées en préparation mais non présentées.

Le jury note par ailleurs l'effort sur les calculs d'incertitudes, même si parfois la nature des facteurs pris en compte ne reflète pas toujours la réalité expérimentale, notamment lors des dosages. Le nombre de chiffres significatifs donné pour un résultat fait partie intégrante d'une démarche rigoureuse.

Les outils de simulation sont trop peu utilisés par les candidats alors qu'ils permettent d'illustrer, avec les

précautions nécessaires, certaines notions théoriques ou de justifier certains choix de protocoles expérimentaux. La simulation peut compléter et étayer des résultats expérimentaux sans s'y substituer.

Les manipulations doivent être réalisées avec soin et maîtrise des conditions opératoires ainsi qu'en respectant les consignes élémentaires de sécurité. Le jury souhaite apporter en ce sens quelques commentaires, suite à de nombreuses erreurs constatées lors des présentations.

- Les caractéristiques et modes de fonctionnement des appareils utilisés doivent être connus par le candidat : en particulier la constitution et le mode de fonctionnement des électrodes, du conductimètre et du spectrophotomètre.
- Il est parfois préférable de réaliser une caractérisation plutôt qu'un calcul de rendement sur un produit que les conditions de l'épreuve n'ont pas permis de sécher ou de purifier correctement. Cette caractérisation est cependant souvent mal réalisée. L'utilisation du banc Kofler ou du réfractomètre d'Abbe en est un exemple. Les techniques de caractérisation par spectroscopie, même si elles ne sont pas disponibles restent très peu évoquées et leur théorie très mal connue ; ce qui est regrettable pour de futurs enseignants au vu des nouveaux programmes de lycée.
- En ce qui concerne la sécurité, le jury rappelle que l'usage des lunettes est obligatoire pour la manipulation de quasiment tous les produits chimiques. En revanche les gants doivent être utilisés avec lucidité et uniquement lors de prélèvements ou manipulations de substances dangereuses et nocives, puis ils doivent être jetés.

La chimie est une science expérimentale, elle doit amener à des résultats précis et argumentés, notamment lors de la réalisation des expériences ou de la confrontation à la théorie.

### **L'entretien (20 minutes environ)**

Les questions du jury ont plusieurs objectifs. Le premier est d'amener les candidats à corriger d'éventuelles erreurs ponctuelles ou à préciser certains points. Le second, essentiel, est de vérifier la capacité des candidats à faire preuve de réflexion, tant dans le domaine théorique que dans le domaine expérimental. L'étendue des connaissances des candidats est parfois mise en évidence lors de cet entretien. Le jury est sensible à la pertinence de la réflexion mise en jeu et à la capacité du candidat à proposer des hypothèses raisonnables face à une situation parfois inattendue. L'honnêteté intellectuelle est là aussi de rigueur.

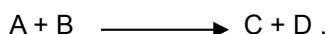
### **Remarques particulières**

(les numéros indiqués correspondent aux titres des leçons de chimie de la session 2011)

Le candidat doit faire une lecture attentive du titre de la leçon pour présenter au jury une prestation y correspondant au plus près, sans partie hors sujet, ni partie écourtée ou oubliée, en faisant attention au pluriel (illustrations, applications...).

Remarques regroupant les leçons 3 ; 15 ; 16 ; 19 ; 21 ; 25 ; 26 ; 30 ; 37 et 38 : ces leçons ne sont pas des séances de travaux pratiques, juxtaposant des expériences. Les expériences doivent s'articuler dans une progression de savoirs et de savoir-faire à acquérir à un niveau donné.

Remarques regroupant les leçons traitant des concepts thermodynamiques, cinétiques ou de la description microscopique de la matière : une leçon ne peut être constituée uniquement de calculs formels, ne présentant que des modèles théoriques déconnectés de toute réalité et sans illustrations pratiques. Quelques candidats restent dans le domaine théorique en utilisant des composés virtuels M, L, ML ou des réactions du type :



Remarques concernant certaines leçons :

1. Solutions électrolytiques ; mises en solution d'espèces ioniques ou moléculaires. (L).

La conductimétrie fait partie de cette leçon, des mesures quantitatives sont trop rarement effectuées.

2. Le squelette carboné des hydrocarbures : relations structure-propriétés (nomenclature exclue). (L)

Les candidats se limitent souvent aux aliphatiques, voire aux premiers alcanes et à quelques alcènes. Ce ne sont pas les seuls hydrocarbures.

**3.** Les grandes familles de réactions en chimie organique illustrées sur l'exemple des alcools. (L)

Il manque souvent un fil conducteur entre les différentes expériences présentées.

**4.** Molécules de la santé : acides aminés et peptides. (L)

Les bases de la chimie organique biologique ne sont pas souvent acquises. L'illustration expérimentale reste pauvre. Les connaissances sur la structure géométrique des amides et polyamides sont peu assurées.

**5.** Principe et applications de la spectrophotométrie. (L)

Des expériences qualitatives et quantitatives sont souhaitées. Les solutions étalon doivent être préparées avec soin pour obtenir des résultats exploitables.

**6.** Équilibre chimique en solution aqueuse : cas des couples acido-basiques. (L)

La notion d « équilibre » n'est pas souvent bien mise en évidence.

**7.** Indicateurs colorés acido-basiques : étude, choix pour un dosage acide-base. (L)

La compréhension du protocole de détermination du pKa d'un indicateur coloré pose souvent problème. La deuxième partie de la leçon est souvent mal traitée.

**8.** Cinétique de réaction (catalyse exclue). (L) et **9.** Catalyse et catalyseurs ; applications. (L)

Les expérimentations ne sont pas toujours conduites à leur terme et exploitées correctement.

**10.** Estérification et hydrolyse des esters. (L)

Le dosage de l'acide restant après estérification est souvent mal maîtrisé. Si on évoque ou si on utilise un montage Dean-Stark, il faut en connaître le principe.

**11.** Saponification des esters ; applications. (L)

Les applications de la saponification des esters ne se limitent pas à la fabrication des savons.

**12.** Synthèse et dosage d'un composé d'usage pharmaceutique. (L)

Le candidat se limite souvent à l'étude de l'aspirine, qui n'est pas le seul médicament étudié en lycée.

**13.** Piles : mise en jeu de transformations chimiques spontanées. (L) et **14.** Électrolyses et accumulateurs : mise en jeu de transformations chimiques forcées. (L)

Les expériences réalisées sont trop sommairement exploitées, les concepts de thermodynamique et de cinétique associés à ces deux leçons sont souvent mal compris.

Les applications industrielles sont trop souvent écourtées.

**15.** Étude qualitative et quantitative des espèces acido-basiques dans les liquides alimentaires et dans les liquides ménagers. (L) et **16.** Contrôle de qualité de produits de la vie courante. (L)

Un contrôle de qualité n'est pas qu'un dosage.

**17.** Colorants et pigments : extraction, synthèse, identification. (L) et **18.** Arômes et conservateurs : extraction, synthèse, dosage. (L)

Les intitulés de ces leçons sont clairs, les différentes parties doivent être abordées et reliées entre elles. Les molécules utilisées dans les expérimentations sont souvent inconnues des candidats.

**20.** Étude expérimentale du caractère évolutif des propriétés physico-chimiques dans la classification périodique. (CP)

Le caractère évolutif n'est pas assez mis en valeur. La mise en relation des expériences avec les concepts d'atomistique est peu abordée.

**22.** Cristaux ioniques : du modèle à la réalité. (CP) et **23.** Métaux et alliages : structures. (CP)

Quelques illustrations expérimentales simples sont possibles, pour illustrer les propriétés de ces solides ou mesurer des grandeurs caractéristiques.

La deuxième partie de ces leçons est souvent écourtée.

**24.** Enthalpie de réaction : mesures et applications. (CP)

Quelques illustrations expérimentales simples sont possibles dans cette leçon, trop souvent traitée de façon abstraite et déconnectée de la réalité.

**25.** Illustrations expérimentales et applications des réactions de complexation. (CP), **26.** Illustrations expérimentales et applications des réactions de précipitation. (CP) et **27.** Principe et illustrations des dosages potentiométriques (pH-métrie exclue). (CP)

La compréhension des titrages mis en jeu dans ces trois leçons est approximative.

**28.** Cinétique homogène : étude expérimentale. (CP)

Les exemples doivent être probants.

**29.** Mécanismes réactionnels en cinétique homogène ; illustrations. (CP)

Des confusions sont constatées dans le vocabulaire. Les logiciels de simulation sont trop rarement utilisés.

**30.** Illustrations expérimentales et applications des lois de déplacement des équilibres. (CP)

On constate souvent un manque d'applications concrètes ou industrielles.

**31.** Mélanges binaires : équilibres liquide-vapeur ; applications (liquides non miscibles exclus). (CP)

La partie sur les applications est souvent écourtée et n'aborde pas toujours les différents domaines de la chimie.

**32.** Lecture et utilisation des diagrammes d'Ellingham ; application à la pyrometallurgie. (CP)

Il faut bien lire le titre : il ne s'agit pas de construire le diagramme d'Ellingham mais d'en faire une lecture soignée témoignant de sa compréhension. Les applications industrielles ne doivent pas être oubliées.

**33.** Hydrometallurgie. (CP)

Les illustrations expérimentales doivent être replacées dans une démarche scientifique.

**34.** Applications des diagrammes potentiel-pH (construction exclue). (CP)

Il faut bien lire le titre : il ne s'agit pas de construire un diagramme E-pH mais d'en faire une lecture précise et d'exploiter ces diagrammes dans des domaines différents

**36.** Corrosion humide et protection des métaux contre la corrosion. (CP)

Cette leçon est présentée souvent sans recul et de manière trop proche des contenus bibliographiques. On constate des difficultés dans l'exploitation des expériences.

**38.** Conformations et configurations ; illustrations expérimentales. (CP)

L'utilisation des modèles moléculaires n'est pas toujours probante, l'illustration expérimentale reste pauvre, les exemples choisis manquent de pertinence.

**39. Macromolécules. (CP)**

Cette leçon a révélé de grosses lacunes dans ce domaine de la chimie.

## **Conclusion**

La chimie est présente dans de nombreux aspects de la vie quotidienne. Elle est aussi au cœur de nombreuses questions de société, dans les domaines notamment du développement durable et des enjeux énergétiques.

De nombreux candidats, en faisant preuve d'une bonne maîtrise des fondamentaux de cette discipline, ont pu montrer qu'ils en comprenaient aussi les enjeux ; le jury les félicite. Il espère que les commentaires de ce rapport aideront les autres et les futurs candidats à réussir cette épreuve.

## **Rapport sur l'interrogation portant sur la compétence « Agir en fonctionnaire de l'État et de façon éthique et responsable »**

Le présent rapport poursuit un double objectif : dresser un bilan de cette épreuve pour la session ; aider les futurs candidats à préparer cette épreuve. Dans cet esprit, il s'efforce de leur fournir des informations précises sur les modalités de l'épreuve, son déroulement et les attentes du jury. Les futurs candidats trouveront également dans ce rapport des conseils et des recommandations utiles pour se préparer à cette épreuve. Le jury est persuadé que cette épreuve ne peut pas être improvisée au dernier moment, même lorsque l'on exerce déjà les fonctions de professeur ; mais qu'au contraire il s'agit de mettre en place pendant l'année de préparation au concours une préparation méthodique.

En introduction de ce rapport, il paraît essentiel de rappeler l'explicitation de la compétence 1 donnée dans l'arrêté du 12 mai 2010 portant définition des compétences à acquérir par les professeurs, documentalistes et conseillers principaux d'éducation pour l'exercice de leur métier (journal officiel du 18 juillet 2010, copie en annexe du présent rapport) :

« Tout professeur contribue à la formation sociale et civique des élèves. En tant qu'agent public, il fait preuve de conscience professionnelle et suit des principes déontologiques : il respecte et fait respecter la personne de chaque élève, il est attentif au projet de chacun ; il respecte et fait respecter la liberté d'opinion ; il est attentif à développer une attitude d'objectivité ; il connaît et fait respecter les principes de la laïcité, notamment la neutralité ; il veille à la confidentialité de certaines informations concernant les élèves et leurs familles. Il exerce sa liberté et sa responsabilité pédagogiques dans le cadre des obligations réglementaires et des textes officiels ; il connaît les droits des fonctionnaires et en respecte les devoirs. L'éthique et la responsabilité du professeur fondent son exemplarité et son autorité dans la classe et dans l'établissement. »

La compétence 1 est donc celle qui met en regard l'action du professeur avec les obligations légales et morales de tout agent public. Elle précise aussi les responsabilités qu'il doit assumer dans et hors de la classe vis-à-vis des élèves qui lui sont confiés. Les connaissances, capacités et attitudes qui composent cette compétence permettent d'en affiner encore les différentes facettes. La lecture attentive de l'arrêté du 12 mai 2010 et en particulier celle des différents éléments de la compétence 1 constitue donc le point de départ incontournable de toute réflexion du candidat sur ce sujet.

### **Modalités de l'épreuve**

Chaque candidat doit traiter le sujet suivant : **à partir d'activités prenant appui sur le sujet de votre leçon et qui pourraient être mises en œuvre par des élèves ou par leur professeur de sciences physiques, illustrer la compétence : « Agir en fonctionnaire de l'État et de façon éthique et responsable ».**

Les candidats disposent de dix minutes pour présenter leur exposé au jury ; cet exposé est suivi d'un entretien de dix minutes. Cette épreuve se déroule après cinq minutes de pause à l'issue de la leçon de chimie et de l'entretien correspondant. La préparation de l'exposé doit être réalisée pendant les quatre heures de préparation qui précèdent la leçon de chimie.

### **Notes**

L'épreuve est notée sur cinq points. Les candidats ayant obtenu des notes de 1 ou 2 sur 5 ont bien souvent réalisé des présentations trop laconiques, non structurées et qui révélaient une réflexion trop parcellaire sur la compétence 1.

### **L'exposé du candidat**

Au travers de l'exposé, le jury vérifie que le candidat a conduit une réflexion sur le métier qu'il souhaite exercer, sur les valeurs et les responsabilités qui y sont attachées, sur son rôle et sa place au sein du système éducatif. Dans sa manière de s'adresser au jury lors de son exposé liminaire, le candidat doit

absolument éviter de lire un texte déjà préparé ou même de donner l'impression de « réciter » un discours appris par cœur et prétendument transposable à toutes les situations. Ainsi, le candidat peut, par exemple :

- partir de la compétence 1 pour mettre en regard l'action du professeur avec les obligations légales et morales de tout agent public ; préciser les responsabilités que le professeur doit assumer dans et hors de la classe vis-à-vis des élèves qui lui sont confiés et illustrer son propos à l'aide d'exemples d'activités empruntés au thème de la leçon abordée que le professeur ou les élèves pourraient réaliser ;
- s'appuyer sur des activités dont le thème est celui de la leçon exposée pour élargir progressivement son propos au regard de la compétence 1.

La correction de la langue, la clarté du propos, l'honnêteté intellectuelle ainsi que l'expression d'une grande sincérité dans les convictions contribuent évidemment à disposer favorablement le jury.

Les exposés proposés par les candidats ont essentiellement porté sur :

- la dimension risque et sécurité liée à la pratique de la chimie académique ou industrielle, le respect de l'environnement, mais ces aspects, certes importants, sont loin d'être les seuls à aborder au cours de la présentation ;
- la place de la chimie dans la société ;
- la vie de l'établissement : la classe, les démarches pédagogiques, les relations avec les différents acteurs de l'établissement, l'utilisation des TICE, le laboratoire, les sorties scolaires ou l'accueil d'intervenants extérieurs.

Le jury attire l'attention des candidats sur les points suivants :

- un nombre trop grand d'exposés était centré davantage sur les compétences « concevoir et mettre en œuvre son enseignement », « organiser le travail de la classe », « prendre en compte la diversité des élèves » que réellement sur la compétence 1 ; cela témoigne d'un manque de préparation et de réflexion pendant l'année ;
- la partie éthique a trop souvent été peu abordée ou alors de façon trop vague et sans mise en perspective avec le métier de professeur ;
- les connexions entre les différents termes de la compétence 1 : « fonctionnaire de l'état, agir, éthique, responsable » ont rarement été développées.

## L'entretien

Les questions qui font suite à l'exposé permettent au jury de se former une opinion mieux documentée sur les arguments avancés par le candidat. Elles peuvent amener le jury, dans un premier temps, à demander au candidat de préciser tel ou tel point évoqué lors de son exposé. Elles ont également pour objectif de tester la réflexion du candidat sur le sens qu'il peut avoir de l'éthique et de la responsabilité du professeur dans l'exercice de son métier. Les questions posées au candidat, même si elles peuvent paraître parfois précises, n'ont pas pour but de le mettre en difficulté sur des connaissances factuelles de telle ou telle circulaire, ni de vérifier sa conformité à tel ou tel mode intellectuel ou idéologique concernant l'éducation, mais plutôt de tester sa capacité à organiser une analyse, à conceptualiser une question, à repérer les ressources en matière d'information... Lors de cet entretien, le candidat doit faire preuve à la fois de capacité d'écoute et de réactivité. Il peut aussi élargir son propos, par exemple, à des situations liées aux sciences en général et pas seulement à la chimie, à des problématiques liées à la vie de l'établissement et pas seulement au travail de la classe.

## Conclusion

Compétences attendues par le jury :

1. le candidat doit avoir construit un exposé structuré et argumenté au cours de la préparation ;
2. le candidat doit mener une réflexion sur la compétence 1 illustrée par des activités liées au thème de la leçon ;
3. le candidat doit faire preuve d'ouverture et d'esprit d'analyse, lors de l'entretien, pour conduire un dialogue nourri et réflexif avec le jury ;
4. le candidat doit utiliser judicieusement son temps de parole : l'exposé ne doit être ni lapidaire, ni constitués de peu d'éléments développés à outrance et de façon répétitive.

Ce que l'épreuve n'est pas :

1. une compilation de textes administratifs déconnectés de la pratique professionnelle à réciter devant le jury ;
2. un prolongement des aspects pédagogiques de la leçon sans aucun lien avec la compétence 1 ;
3. un exposé abstrait sans illustrations.

Les candidats sont invités à se tenir informés des évolutions du système éducatif en consultant, en particulier :

- le Bulletin officiel de l'Éducation nationale ;
- le site du ministère de l'Éducation nationale ;
- le site Eduscol.

## Rapport sur le montage de physique 2011

### Introduction

Le montage est une épreuve redoutée des candidats. Les expériences sont pourtant les fondements des sciences physiques et devraient faire partie du savoir-faire de tout physicien. Malheureusement, bien souvent les candidats, qui ont plutôt de bonnes connaissances théoriques, sont désarmés devant la pratique alors que le plus souvent le simple bon sens et la curiosité permettent de mener à bien des expériences intéressantes et quantitatives.

Comme chaque année, le jury a pu assister à d'excellents montages combinant des expériences choisies avec pertinence, des manipulations soignées et des analyses correctes des résultats. En revanche, on voit encore trop de prestations faibles, soit par méconnaissance de la nature de l'épreuve, qui ne doit pas être confondue avec une leçon ou un « TP-cours », soit parce que les connaissances expérimentales sont mal maîtrisées ainsi que, trop souvent, les notions correspondantes, soit enfin parce que les expériences choisies ou leur interprétation sont hors sujet.

Ce rapport a pour objectif d'aider les candidats à se préparer à cette épreuve en donnant des indications générales ainsi que des remarques spécifiques aux différents sujets de montage.

### Déroulement de l'épreuve

Le montage de physique est la seule épreuve où le candidat a le choix entre deux sujets. Une fois ce choix effectué, il n'est pas possible de revenir en arrière. Le candidat dispose ensuite de 4 heures pour monter des dispositifs expérimentaux et réaliser des mesures illustrant le thème choisi.

A l'issue de cette préparation, la présentation devant le jury dure 40 minutes. Ce temps doit être utilisé à réaliser des mesures quantitatives et à analyser la pertinence des résultats obtenus dans le cadre du thème choisi. Durant la présentation, le jury peut être amené à se déplacer pour voir de plus près les expériences réalisées par le candidat, qui ne doit pas pour autant s'interrompre dans sa présentation.

Au terme de l'exposé, le jury interroge le candidat au sujet :

- de ses choix de protocoles expérimentaux et du matériel utilisé ;
- de ses mesures et des analyses effectuées ;
- de ses interprétations en lien avec le thème du montage.

Ces questions visent à évaluer, outre la compréhension des phénomènes physiques impliqués, les capacités du candidat à réaliser des mesures correctes et à les interpréter.

### L'épreuve de montage

Cette épreuve nécessite une **approche expérimentale** des phénomènes étudiés. Contrairement à l'épreuve de leçon, les lois physiques n'ont pas à être démontrées. Cependant, leurs domaines de validité doivent être connus car ils conditionnent les choix des protocoles expérimentaux ainsi que la discussion des valeurs obtenues lors des mesures. Cette question de la validité des hypothèses utilisées dans l'établissement d'une loi physique au regard des expériences réalisées est parfois cruciale dans la discussion des résultats obtenus.

Un montage ne se conçoit pas sans **mesures effectuées devant le jury avec évaluation de la précision**. Les valeurs mesurées doivent, lorsque c'est possible, être discutées et comparées à des valeurs tabulées ou attendues.

L'utilisation des mesures réalisées devant le jury est primordiale. Certains candidats, (trop nombreux) se contentent de présenter le principe d'une mesure, sans la réaliser et exploitent ensuite uniquement les résultats obtenus en préparation. Le jury n'en tient alors pas compte.

Les candidats doivent montrer qu'ils maîtrisent les protocoles utilisés pour les mesures et manipulations effectuées pendant la préparation, en les complétant lors de la présentation, dans des conditions identiques afin d'en montrer la compatibilité. A cette fin, il est conseillé de choisir un point situé dans l'intervalle d'étude utilisé en préparation, plutôt qu'un point extérieur.

## Remarques générales issues des observations du jury de la session 2011

### Choix des expériences

Les candidats sont libres de choisir les expériences illustrant le sujet choisi. Il n'existe pas d'expérience « incontournable ». Par ailleurs, la multiplication des montages expérimentaux peut s'avérer dangereuse. Mieux vaut deux expériences pertinentes bien réalisées et bien exploitées que quatre inabouties. Par contre, trop d'expériences sont systématiquement utilisées (voire usées) dans plusieurs (4, 5 ou plus) montages, sans aucun effort d'adaptation au sujet. Les candidats semblent avoir étudié un nombre limité d'expériences passe-partout et ne font que les reproduire souvent sans en comprendre la physique, et sans en examiner la pertinence pour le montage préparé.

Des expériences qualitatives permettant de mettre en évidence les phénomènes étudiés et de préciser les ordres de grandeurs peuvent servir d'introduction. Il ne faut cependant pas les multiplier sous peine de se ramener à une succession « d'expériences de cours ».

Certains montages expérimentaux peuvent illustrer des sujets différents. Néanmoins, la reproduction intégrale d'un protocole vu en cours d'année pour telle ou telle expérience n'est pas toujours pertinente. Il faut en particulier prendre soin d'adapter les grandeurs physiques mesurées et interprétées au sujet du montage. Le circuit RC a encore connu une excessive popularité cette année et a été utilisé dans une grande variété de montages allant des régimes transitoires au filtrage de signaux en passant par les mesures électriques. Si ce choix reste possible, il est alors vivement souhaitable qu'une deuxième expérience plus ambitieuse soit présentée.

Enfin, il ne faut pas se priver des dispositifs modernes de l'électronique grand public. Par exemple, pourquoi se limiter à l'utilisation de la table à coussin d'air en mécanique, quand tous les appareils photos, téléphones portables ou autres sont équipés d'accéléromètres sensibles ?

### Préparation

La préparation s'effectue avec l'assistance de l'équipe technique. C'est au candidat, et non aux techniciens, de choisir les composants et de réaliser la manipulation des logiciels de traitement de données. Les techniciens peuvent, si nécessaire, réaliser des mesures répétitives pour le candidat en suivant strictement le protocole expérimental (même erroné) établi par celui-ci et éventuellement saisir les valeurs mesurées.

Les candidats devraient plus souvent consulter les notices et/ou spécifications des appareils ou composants utilisés. Comme on ne dispose pas de la notice de tous les appareils, il leur est donc recommandé de choisir ceux qu'ils connaissent ou dont la notice est disponible. D'autre part, les collections ne se visitent que le jour du tirage au sort. Il est impossible d'y avoir accès entre ce jour et le moment de l'épreuve.

### Présentation

Les candidats, dans la mesure du possible doivent organiser leurs montages de façon à ne pas passer 40 minutes à manipuler dos au jury.

De même, il faut consacrer une petite partie de la préparation à l'organisation du tableau. Cela permet d'éviter de perdre du temps pendant la présentation (à chercher une valeur tabulée non indiquée sur le tableau par exemple).

Il est aussi conseillé aux candidats de réserver quelques minutes avant l'arrivée du jury pour reprendre en main le début de la présentation, de manière débiter celle-ci dans de bonnes conditions.

Le jury rappelle que le tableau ne doit pas être effacé ni pendant la présentation ni au moment des questions.

### Manipulations et mesures.

Une connaissance des principes de fonctionnement des appareils utilisés est attendue dans l'épreuve de montage. Notamment, l'utilisation d'un capteur plutôt qu'un autre pour une mesure donnée ne peut se faire qu'en connaissant leurs caractéristiques : linéarité, temps de réponse, bande passante, saturation éventuelle.

De même, les candidats doivent connaître les unités utilisées y compris la signification d'unités comme le lux.

L'utilisation de « boîtes noires » telles que diverses plaquettes de montages électroniques, spectrophotomètre interfacé sur ordinateur ..., n'est pas à recommander aux candidats qui les découvrent lors de l'épreuve. On attend, en effet, que la signification physique et l'incidence sur les mesures des divers

paramètres, réglables ou non, de ces outils soient connues.

Les mêmes remarques s'appliquent aux logiciels de traitement des données utilisés. Si une FFT est obtenue d'un simple clic, bien souvent la résolution spectrale est confondue avec le déplacement des curseurs « de part et d'autre du pic » et les paramètres d'obtention sont ignorés. Les candidats doivent de plus connaître les propriétés élémentaires de la transformée de Fourier discrète pour pouvoir interpréter correctement leurs résultats.

Si l'utilisation de logiciels est souhaitable (quand elle ne se substitue pas -en terme d'effort et de temps passé- à la physique) dans l'exposition des résultats obtenus et leur traitement, elle devient contre-productive quand le candidat connaît mal les logiciels qu'il utilise. Nous avons vu plusieurs candidats incapables de faire apparaître sur les graphes obtenus en préparation les points de mesure qu'ils avaient réalisés devant nous.

L'acquisition de données sur ordinateur est un outil extrêmement utile, à condition que le signal existe et ait été identifié à l'aide d'appareils traditionnels (oscilloscope ou autre). On risque autrement de faire de nombreux essais « à l'aveugle » avant d'obtenir un résultat satisfaisant. Il faut d'autre part être conscient que même si le critère de Shannon est respecté, la représentation du signal peut paraître singulièrement déformée si la période d'échantillonnage est mal choisie.

En ce qui concerne les expériences d'optique, le jury voit encore trop souvent des montages mal alignés avec des images présentant des aberrations. Rappelons que de nombreux bancs d'optique existent dans la collection. Cette remarque s'applique à tous les montages où l'optique est utilisée, pas seulement à ceux qui ont spécifiquement traité à l'optique. D'autre part, le laser est une source pratique dans de nombreux cas, mais certains effets (cohérence spatiale ou temporelle en particulier) ne peuvent pas être mis en évidence. Dans les montages où ces questions jouent un rôle central, l'utilisation sur une expérience au moins d'une source autre qu'un laser serait appréciable. Attention aussi aux lasers dits « non polarisés », dont la polarisation est en fait partielle et fluctuante, ce qui peut conduire à des signaux très bruités.

Dans la présentation graphique des mesures, le jury attend :

- que les points de mesure soient bien visibles et pas seulement les lignes qui les joignent.
- que les points résultant des mesures réalisées devant le jury et ceux obtenus en préparation soient clairement identifiables.
- que les grandeurs associées aux axes avec leurs unités soient clairement indiquées.
- que les pentes dans les modélisations affines ou linéaires soient données avec leurs unités.

### **Validation des mesures**

- Les notions de barres d'erreurs, d'incertitudes, d'intervalle de confiance et les hypothèses (indépendance des variables aléatoires, nature statistique des erreurs, absences de biais) qui permettent d'établir les formules utilisées sont globalement non maîtrisées par la très grande majorité des candidats, ce qui conduit souvent à des évaluations aberrantes.

- Ne pas confondre incertitudes et erreurs systématiques. On ne peut espérer diminuer ces dernières en faisant une statistique sur plusieurs mesures.

- Penser aux incertitudes et erreurs systématiques dues aux systèmes d'acquisitions et aux traitements informatiques.

- Beaucoup de déterminations expérimentales ont une erreur de pointé, qui est souvent prépondérante devant l'incertitude provenant des appareils de mesure. Cette erreur doit donc être évaluée avec soin et le protocole de mesure choisi pour les minimiser. Cette remarque ne signifie cependant pas que les erreurs de ce type soient omniprésentes.

- Étudier quantitativement si les caractéristiques du montage utilisé sont dans le domaine de validité du modèle servant à l'interprétation de l'expérience.

- La proportionnalité entre deux grandeurs physiques doit être validée en traçant un graphe et non en calculant une succession de rapports.

- Les discussions sur les intervalles de confiance obtenus pour l'identification de paramètres par régression à l'aide de calculs sur ordinateur sont les bienvenues ; cependant, l'interprétation des grandeurs statistiques issues des logiciels utilisés ainsi que la notion d'intervalle de confiance doivent être bien maîtrisées.

- Les candidats ne doivent pas surestimer leurs erreurs pour tenter de retrouver une valeur tabulée dans l'intervalle de confiance. Ce camouflage, mal apprécié du jury, ne traduit pas la démarche scientifique attendue.

- Les candidats disposent en bibliothèque d'ouvrages de référence de type Handbook qu'ils doivent utiliser pour obtenir les valeurs tabulées des grandeurs qu'ils mesurent.

### **Commentaires sur certains montages:**

**1** Quantité de mouvement, moment cinétique et énergie en mécanique classique.

Il faut bien différencier mécanique du point et mécanique du solide pour valider un modèle théorique. Les trois aspects de l'intitulé sont d'égale importance. Les systèmes isolés ou pseudo-isolés ne sont pas les seuls pouvant illustrer ce montage.

**2** Phénomènes de surface.

La tension superficielle (intitulé 2010) n'est pas le seul phénomène de surface pouvant être mis en évidence.

**3** Dynamique des fluides.

Comme recommandé par les précédents rapports, les candidats pensent à évaluer le nombre de Reynolds mais les conclusions qu'ils en tirent sont souvent incomplètes ou erronées. Rendre l'expérience de l'écoulement de Poiseuille quantitative nécessite certaines précautions. Le principe des anémomètres utilisés doit être connu.

**4** Thermométrie.

Ce montage est trop souvent réduit à un catalogue de capteurs thermométriques sans hiérarchie.

**5** Transitions de phase.

Ce montage peut et doit être quantitatif. Il faut pour cela avoir bien réfléchi aux conditions permettant d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans ce domaine, les mesures « à la volée » sont souvent très imprécises. La chaleur latente peut provenir de mesures calorimétriques, pas seulement de la courbe  $p(T)$ .

**6** Instrument(s) d'optique

Les candidats doivent connaître et comprendre les conditions d'obtention d'images de bonne qualité. Il n'est pas suffisant d'appliquer aveuglément un protocole trouvé dans un livre.

**7** Interférences lumineuses ; condition d'obtention.

Trop de candidats ne font pas le rapport entre leurs connaissances théoriques sur les cohérences spatiale et temporelle, et leurs observations expérimentales. Il en résulte souvent des montages mal réglés ou mal utilisés. Pourtant ce montage peut fournir des résultats quantitatifs précis si le candidat s'y prend bien.

**8** Diffraction des ondes lumineuses.

La différence entre diffraction de Fraunhofer et diffraction de Fresnel doit être connue, et l'on doit s'assurer que les conditions de Fraunhofer (tant sur l'onde incidente que sur le plan d'observation) sont remplies si l'on utilise les formules associées. Rappelons que les phénomènes de diffraction peuvent s'observer avec d'autres sources lumineuses que des lasers, dont le « speckle » peut parfois nuire à la précision des mesures.

**9** Spectrométrie optique.

Quel que soit l'appareil de mesure utilisé, notamment le spectromètre à entrée fibrée interfacé avec l'ordinateur, son principe et sa manipulation et sa résolution doivent être connus. Le prisme à vision directe doit être réservé aux observations qualitatives.

**10** Milieux optiquement actifs : biréfringence et pouvoir rotatoire.

Le jury a vu de bons montages sur ce sujet. Cependant, la signification de certains termes comme lame taillée parallèlement ou perpendiculairement à l'axe, lignes neutres, doit être connue.

**11** Production et analyse d'une lumière polarisée.

Il est indispensable de différencier, si possible par des expériences, polarisation partielle et polarisation elliptique ; de même lumière naturelle et polarisation circulaire. La loi de Malus est souvent mal réalisée et mal exploitée.

**12** Émission et absorption dans le domaine optique.

Si ce montage se distingue plus du montage n°9 cette année, les deux aspects de l'intitulé doivent être abordés. Rappelons que la qualité des mesures dans ce montage est souvent liée à une bonne

connaissance des spectromètres utilisés.

**13 Lasers.**

L'apparition des tavelures (speckle) est rarement bien comprise. La notion de cohérence temporelle doit être illustrée et discutée en fonction des différents paramètres. Le montage est souvent limité à des études sur le laser He-Ne. Les lasers à semi-conducteur présentent une alternative intéressante pour l'étude de certaines propriétés.

**14 Photorécepteurs.**

Il importe de distinguer les détecteurs photoniques et thermiques, notamment du point de vue de leur réponse spectrale. La notion de point de fonctionnement peut être utile pour bien expliquer et justifier un montage avec photodiode.

**15 Production et mesure de champs magnétiques.**

Cette année, l'utilisation de la sonde à effet Hall a été mieux maîtrisée et les expériences présentées plus variées.

**16 Milieux magnétiques.**

Ne pas se limiter aux milieux ferromagnétiques. L'étude exhaustive du transformateur est marginale dans ce montage ; cet appareil n'a d'intérêt que dans la mise en évidence des propriétés des ferromagnétiques.

**17 Métaux.**

Ce montage doit mettre en évidence différentes caractéristiques propres aux métaux. Les expériences présentées se réduisent souvent aux conductivités thermiques et électriques.

**18 Matériaux semi-conducteurs.**

La variété des matériaux semi-conducteurs fait qu'il est parfois difficile de savoir quel est le matériau utilisé dans un composant commercial, ou quel est le dopage dans certaines plaquettes. Les candidats mesurent alors des propriétés sans pouvoir les comparer à quoi que ce soit. Il vaut donc mieux utiliser des composants de caractéristiques connues.

**19 Condensateurs et effets capacitifs. Applications.**

Le jury souhaite assister à des expériences ne se réduisant pas à celle du circuit RC ou du condensateur modèle.

**20 Induction, auto-induction.**

La notion d'inductance mutuelle est souvent oubliée ou mal dégagée, par suite de mauvais choix dans les protocoles expérimentaux.

**21 Conversion de puissance électrique-électrique.**

Suite aux remarques des années précédentes l'utilisation du régime nominal de fonctionnement a été plus répandue cette session.

**22 Exemples de conversion électrique mécanique.**

Même si l'étude d'un haut-parleur relève du thème, l'aspect quantitatif de la conversion électrique-mécanique n'a pas été mis en œuvre avec succès.

**23 Capteurs et transducteurs.**

Les notions de temps de réponse des capteurs et de fonction de transfert des transducteurs sont essentielles. On devrait aussi s'intéresser aux qualités de fidélité, sensibilité et justesse qui permettent de transformer ces capteurs en instruments de mesure.

**24 Mesures électriques (mesure des fréquences exclues).**

Les possibilités d'études offertes par ce montage, sont, en moyenne, insuffisamment exploitées et le jury a encore assisté à des montages se réduisant à des mesures au multimètre.

**25 Amplification de signaux.**

De nombreux aspects des amplificateurs sont éludés : distorsion, impédance, rendement, en particulier. D'autre part, l'amplificateur opérationnel, comportant de nombreux circuits internes de compensation, n'est pas l'objet idéal pour aborder ce montage. Un circuit simple à transistors pourrait être plus illustratif.

**26 Mise en forme, transport et détection de l'information.**

Ce montage ne doit pas se restreindre à la modulation d'amplitude. Dans le cas de la démodulation synchrone, le problème de la récupération de la porteuse est systématiquement passé sous silence.

**27 Acquisition, analyse et traitement des signaux.**

Les caractéristiques de la numérisation d'un signal ont été mieux illustrées cette année. L'analyse des signaux ne se limite pas à une FFT sur un oscilloscope. L'aspect traitement du signal est trop souvent absent notamment le rapport signal/bruit.

**28 Mesure des fréquences temporelles (domaine de l'optique exclu).**

La résolution spectrale lors d'une transformée de Fourier discrète n'est pas toujours connue. Même si un stroboscope présente un intérêt pédagogique, il ne saurait être préféré à un fréquencemètre. Lorsqu'on dispose d'une méthode plus précise, l'utilisation du chronomètre n'est pas recommandée.

**29 Mesure de longueurs.**

Le jury a pu assister cette année à des montages variés et bien structurés. Cependant, les incertitudes, malgré leur importance dans ce montage, sont souvent très mal gérées et mal hiérarchisées.

**30 Systèmes bouclés (oscillateurs exclus).**

Les notions de stabilité, puis de temps de réponse et de précision sont essentielles dans ce montage. Le monde moderne regorge de systèmes asservis évitant l'utilisation de « boîtes noires » présentant des défauts introduits exprès pour qu'on les corrige par asservissement.

**31 Instabilités et phénomènes non linéaires.**

Les candidats doivent prendre en compte les deux aspects de l'intitulé du montage. Cette année, les présentations se sont trop souvent limitées aux aspects non-linéaires.

**32 Ondes : propagation et conditions aux limites.**

L'existence de conditions aux limites permet aussi l'apparition de phénomènes de réflexion, réfraction, diffraction, interférence, propagation guidée... La notion d'impédance caractéristique n'est pas limitée au câble coaxial.

**33 Ondes acoustiques.**

Les phénomènes de réflexion/transmission ont aussi leur place dans ce montage. En outre le jury apprécie qu'on ne se limite pas à la propagation dans l'air ni à une gamme de fréquences restreinte aux fréquences audibles.

**34 Résonance.**

La résonance ne se limite pas à l'étude du circuit RLC. Les critères de détermination expérimentale de la fréquence de résonance ne sont pas toujours pertinents. Le rapport entre la largeur de la résonance et la durée du transitoire est trop souvent ignoré. La notion de facteur de qualité ou un équivalent est trop souvent absente.

**35 Oscillateurs auto-entretenus.**

Un oscillateur à quartz serait le bienvenu avec son fort facteur de qualité. Le rôle de la phase pour la détermination de la fréquence d'oscillation est rarement compris.

**36 Couplage des oscillateurs.**

Le jury met en garde les candidats contre l'utilisation de dispositifs dont la modélisation n'est pas comprise.

**37 Filtrage de signaux.**

Ce montage se limite bien trop souvent à une étude d'un filtre RC. Rappelons que d'autres filtres existent, y compris des filtres actifs.

**38 Régimes transitoires.**

Les régimes transitoires ne se réduisent pas à la relaxation des systèmes linéaires en électricité. Par ailleurs, l'établissement de régimes forcés peut conduire à une physique bien plus variée que le retour à une situation d'équilibre.

**39 Phénomènes de transport.**

Le choix des expériences doit veiller à souligner l'aspect transport. Il existe d'autres phénomènes de transport que ceux régis par une équation de type  $\mathbf{j} = \alpha \mathbf{grad} V$ .

**40 Phénomènes dissipatifs.**

Ce montage peut donner lieu aux mêmes expériences que le précédent (n°39), puisque de nombreux phénomènes de transport sont dissipatifs. Il est toutefois important de remarquer que ce que l'on veut démontrer et mesurer est assez différent.

## **Sujets des épreuves orales de la session 2011**

## Leçons de physique 2011

*Les leçons sont à traiter au niveau des classes préparatoires scientifiques ou au niveau de la licence de physique.*

1. Contact entre deux solides. Frottement de glissement. Applications au glissement et au roulement.
2. Caractère non galiléen du référentiel terrestre. Conséquences.
3. Mouvement d'un solide autour d'un axe fixe. Équilibrage statique et dynamique. Exemples.
4. Approximation gyroscopique. Effets dans les domaines macroscopique et microscopique.
5. Exemples d'utilisation des lois de conservation en dynamique des systèmes.
6. Principes de la cinématique relativiste. Conséquences.
7. Dynamique relativiste. Exemples.
8. Notion de viscosité d'un fluide. Écoulements visqueux. Nombre de Reynolds. Exemples simples.
9. Modèle de l'écoulement parfait d'un fluide; validité. Relation de Bernoulli ; limites et applications.
10. Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides : applications.
11. Modèle du gaz parfait.
12. Fonctions d'état caractéristiques d'un système à l'équilibre thermodynamique. Identités thermodynamiques. Applications.
13. Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé. Potentiels thermodynamiques. Exemples.
14. Thermodynamique des phénomènes irréversibles.
15. Application des deux premiers principes de la thermodynamique au fonctionnement des machines thermiques.
16. Étude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases. Exemples.
17. Notion d'état microscopique. Interprétation statistique de l'entropie. Exemples.
18. Introduction au facteur de Boltzmann à partir d'un exemple au choix.
19. Rayonnement d'équilibre thermique. Corps noir. Application aux transferts thermiques radiatifs.
20. Phénomènes de transport. Illustration(s).
21. Conversion de puissance électromécanique. Exemples et applications.
22. Induction électromagnétique. Applications.
23. Résonance magnétique. Exemples et applications.
24. Systèmes bouclés. Applications.
25. Traitement analogique d'un signal électrique. Étude spectrale. Exemples et applications.
26. Exemples de phénomènes de propagation unidimensionnels. Ondes progressives, ondes stationnaires. Aspects énergétiques.
27. Ondes acoustiques dans les fluides.
28. Propagation dans un milieu dispersif : vitesse de phase, vitesse de groupe. Paquets d'ondes planes et évolution. Exemples.
29. Propagation guidée. Exemples et applications.
30. Dispersion et absorption d'une onde électromagnétique plane dans un milieu diélectrique. Modélisation microscopique.
31. Effet de peau. Comportement d'une onde électromagnétique à la surface d'un conducteur.
32. Propriétés et applications du rayonnement dipolaire électrique.
33. Présentation de l'optique géométrique à l'aide du principe de Fermat. Exemples.
34. Application des lois de l'optique à l'étude d'un instrument d'optique au choix.
35. Obtention d'interférences à deux ondes en optique. Notion de cohérence.
36. Interféromètres à division d'amplitude. Applications.
37. Diffraction de Fraunhofer. Applications.
38. Diffraction par des structures périodiques dans différents domaines de la physique.
39. Absorption, émission spontanée ou induite du rayonnement. Caractéristiques et applications.

40. Aspects corpusculaires du rayonnement. Notion de photon.
41. Aspects ondulatoires de la matière. Notion de fonction d'onde.
42. Exemples de phénomènes quantiques.
43. Confinement de l'électron et quantification de l'énergie. Exemples.
44. Effet tunnel. Applications.
45. Le noyau : stabilité, énergie. Applications
46. Oscillateurs à deux degrés de liberté en mécanique classique : modes propres. Systèmes à deux niveaux d'énergie en physique quantique. Analogies et différences.
47. La molécule : stabilité, énergie. Applications.
48. Cohésion de la matière condensée.
49. Chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques. Approximation des milieux continus.
50. Capacités thermiques : description, interprétations microscopiques.
51. Paramagnétisme, ferromagnétisme : approximation du champ moyen.
52. Propriétés macroscopiques des corps ferromagnétiques. Applications.
53. Mécanismes de la conduction électrique. Loi d'Ohm. Effet Hall. Applications.
54. Phénomènes de résonance dans différents domaines de la physique.
55. Exemples d'effets de non linéarité sur le comportement d'un oscillateur.
56. Illustration de l'intérêt de la notion de symétrie dans différents domaines de la physique.

## Leçons de chimie 2011

*L* : à traiter au niveau des classes du second cycle des lycées : 1<sup>ère</sup> S, Terminale S (y compris l'enseignement de spécialité), Terminale ST2S.

*CP* : à traiter au niveau des classes préparatoires : MPSI, PTSI, MP, PSI et PT.

1. Solutions électrolytiques ; mise en solution d'espèces ioniques ou moléculaires. (L)
2. Le squelette carboné des hydrocarbures : relations structure - propriétés (nomenclature exclue). (L)
3. Les grandes familles de réactions en chimie organique illustrées sur l'exemple des alcools. (L)
4. Molécules de la santé : acides aminés et peptides. (L)
5. Principe et applications de la spectrophotométrie. (L)
6. Équilibre chimique en solution aqueuse : cas des couples acido-basiques. (L)
7. Indicateurs colorés acido-basiques : étude, choix pour un dosage acide-base. (L)
8. Cinétique de réaction (catalyse exclue). (L)
9. Catalyse et catalyseurs ; applications. (L)
10. Estérification et hydrolyse des esters. (L)
11. Saponification des esters ; applications. (L)
12. Synthèse et dosage d'un composé d'usage pharmaceutique. (L)
13. Piles : mise en jeu de transformations chimiques spontanées. (L)
14. Électrolyses et accumulateurs : mise en jeu de transformations chimiques forcées. (L)
15. Étude qualitative et quantitative des espèces acido-basiques dans les liquides alimentaires et dans les liquides ménagers. (L)
16. Contrôle de qualité de produits de la vie courante. (L)
17. Colorants et pigments : extraction, synthèse, identification. (L)
18. Arômes et conservateurs : extraction, synthèse, dosage. (L)
19. Dosages directs et indirects. (L)
20. Étude expérimentale du caractère évolutif des propriétés physico-chimiques dans la classification périodique. (CP)
21. Illustrations expérimentales des relations structure – propriétés des molécules. (CP)
22. Cristaux ioniques : du modèle à la réalité. (CP)
23. Métaux et alliages : structures. (CP)
24. Enthalpie de réaction : mesures et applications. (CP)
25. Illustrations expérimentales et applications des réactions de complexation. (CP)
26. Illustrations expérimentales et applications des réactions de précipitation. (CP)
27. Principe et illustrations des dosages potentiométriques (pH-métrie exclue). (CP)
28. Cinétique homogène : étude expérimentale. (CP)
29. Mécanismes réactionnels en cinétique homogène ; illustrations. (CP)
30. Illustrations expérimentales et applications des lois de déplacement des équilibres. (CP)
31. Mélanges binaires : équilibres liquide-vapeur ; applications (liquides non miscibles exclus). (CP)
32. Lecture et utilisation des diagrammes d'Ellingham ; application à la pyrometallurgie. (CP)
33. Hydrometallurgie. (CP)
34. Applications des diagrammes potentiel-pH (construction exclue). (CP)
35. Applications des courbes intensité-potentiel. (CP)
36. Corrosion humide et protection des métaux contre la corrosion. (CP)
37. Exemples de mécanismes en chimie organique : additions électrophiles sur la double liaison carbone - carbone. (CP)
38. Conformations et configurations ; illustrations expérimentales. (CP)
39. Macromolécules. (CP)

## Montages 2011

1. Quantité de mouvement, moment cinétique et énergie en mécanique classique.
2. Phénomènes de surface.
3. Dynamique des fluides.
4. Thermométrie.
5. Transitions de phase.
6. Instrument(s) d'optique.
7. Interférences lumineuses ; conditions d'obtention.
8. Diffraction des ondes lumineuses.
9. Spectrométrie optique.
10. Milieux optiquement actifs : biréfringence et pouvoir rotatoire.
11. Production et analyse d'une lumière polarisée.
12. Émission et absorption dans le domaine optique.
13. Lasers.
14. Photorécepteurs.
15. Production et mesure de champs magnétiques.
16. Milieux magnétiques.
17. Métaux.
18. Matériaux semi-conducteurs.
19. Condensateurs et effets capacitifs. Applications.
20. Induction, auto-induction.
21. Conversion de puissance électrique-électrique.
22. Exemples de conversion électrique-mécanique.
23. Capteurs et transducteurs.
24. Mesures électriques (mesure des fréquences exclue).
25. Amplification de signaux.
26. Mise en forme, transport et détection de l'information.
27. Acquisition, analyse et traitement des signaux.
28. Mesure des fréquences temporelles (domaine de l'optique exclu).
29. Mesure de longueurs.
30. Systèmes bouclés (oscillateurs exclus).
31. Instabilités et phénomènes non-linéaires.
32. Ondes : propagation et conditions aux limites.
33. Ondes acoustiques.
34. Résonance.
35. Oscillateurs auto-entretenus.
36. Couplage des oscillateurs.
37. Filtrage de signaux.
38. Régimes transitoires.
39. Phénomènes de transport.
40. Phénomènes dissipatifs.

## **Sujets des épreuves orales de la session 2012**

## Leçons de physique 2012

*Les leçons sont à traiter au niveau des classes préparatoires scientifiques ou au niveau de la licence de physique.*

1. Contact entre deux solides. Frottement de glissement. Applications au glissement et au roulement.
2. Caractère non galiléen du référentiel terrestre. Conséquences.
3. Mouvement d'un solide autour d'un axe fixe. Équilibrage statique et dynamique. Exemples.
4. Approximation gyroscopique. Effets dans les domaines macroscopique et microscopique.
5. Exemples d'utilisation des lois de conservation en dynamique des systèmes.
6. Principes de la cinématique relativiste. Conséquences.
7. Dynamique relativiste. Exemples.
8. Notion de viscosité d'un fluide. Écoulements visqueux. Nombre de Reynolds. Exemples simples.
9. Modèle de l'écoulement parfait d'un fluide ; validité. Relation de Bernoulli ; limites et applications.
10. Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides : applications.
11. Modèle du gaz parfait.
12. Fonctions d'état caractéristiques d'un système à l'équilibre thermodynamique. Identités thermodynamiques. Applications.
13. Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé. Potentiels thermodynamiques. Exemples.
14. Thermodynamique des phénomènes irréversibles.
15. Application des deux premiers principes de la thermodynamique au fonctionnement des machines thermiques.
16. Étude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases. Exemples.
17. Notion d'état microscopique. Interprétation statistique de l'entropie. Exemples.
18. Introduction au facteur de Boltzmann à partir d'un exemple au choix.
19. Rayonnement d'équilibre thermique. Corps noir. Application aux transferts thermiques radiatifs.
20. Phénomènes de transport. Illustration(s).
21. Conversion de puissance électromécanique. Exemples et applications.
22. Induction électromagnétique. Applications.
23. Résonance magnétique. Exemples et applications.
24. Systèmes bouclés. Applications.
25. Traitement analogique d'un signal électrique. Étude spectrale. Exemples et applications.
26. Exemples de phénomènes de propagation unidimensionnels. Ondes progressives, ondes stationnaires. Aspects énergétiques.
27. Ondes acoustiques dans les fluides.
28. Propagation dans un milieu dispersif : vitesse de phase, vitesse de groupe. Paquets d'ondes planes et évolution. Exemples.
29. Propagation guidée. Exemples et applications.
30. Dispersion et absorption d'une onde électromagnétique plane dans un milieu diélectrique. Modélisation microscopique.
31. Effet de peau. Comportement d'une onde électromagnétique à la surface d'un conducteur.
32. Propriétés et applications du rayonnement dipolaire électrique.
33. Présentation de l'optique géométrique à l'aide du principe de Fermat. Exemples.
34. Applications des lois de l'optique à l'étude d'un instrument d'optique au choix.
35. Obtention d'interférences à deux ondes en optique. Notion de cohérence.
36. Interféromètres à division d'amplitude. Applications.
37. Diffraction de Fraunhofer. Applications.
38. Diffraction par des structures périodiques dans différents domaines de la physique.

39. Absorption, émission spontanée ou induite du rayonnement. Caractéristiques et applications.
40. Aspects corpusculaires du rayonnement. Notion de photon.
41. Aspects ondulatoires de la matière. Notion de fonction d'onde.
42. Exemples de phénomènes quantiques.
43. Confinement de l'électron et quantification de l'énergie. Exemples.
44. Effet tunnel. Applications.
45. Le noyau : stabilité, énergie. Applications.
46. Oscillateurs à deux degrés de liberté en mécanique classique : modes propres. Systèmes à deux niveaux d'énergie en physique quantique. Analogies et différences.
47. La molécule : stabilité, énergie. Applications.
48. Cohésion de la matière condensée.
49. Chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques. Approximation des milieux continus.
50. Capacités thermiques : description, interprétations microscopiques.
51. Paramagnétisme, ferromagnétisme : approximation du champ moyen.
52. Propriétés macroscopiques des corps ferromagnétiques. Applications.
53. Mécanismes de la conduction électrique. Loi d'Ohm. Effet Hall. Applications.
54. Phénomènes de résonance dans différents domaines de la physique.
55. Exemple d'effets de non linéarité sur le comportement d'un oscillateur.
56. Illustration de l'intérêt de la notion de symétrie dans différents domaines de la physique.

## Leçons de chimie 2012

*Les leçons (L) sont à traiter au niveau des classes de seconde générale et technologique, première S, terminale S (y compris l'enseignement de spécialité), terminale ST2S, première STL (spécialité PCL).*

*Les leçon (CP) sont à traiter au niveau des classes préparatoires scientifiques aux grandes écoles MPSI, PTSI, TSI (classes de première année) et MP, PSI, PT, TSI2 (classes de deuxième année).*

1. Solutions électrolytiques ; mise en solution d'espèces ioniques ou moléculaires. (L)
2. Le squelette carboné des hydrocarbures : relation structure - propriétés (nomenclature exclue). (L)
3. Molécules de la santé : acides aminés et peptides. (L)
4. Principes et applications de la spectrophotométrie. (L)
5. Équilibre chimique en solution aqueuse : cas des couples acido-basiques. (L)
6. Indicateurs colorés acido-basiques : étude, choix pour un dosage acide-base. (L)
7. Cinétique de réaction (catalyse exclue). (L)
8. Catalyse et catalyseurs ; applications. (L)
9. Estérification et hydrolyse des esters. (L)
10. Saponification des esters ; applications. (L)
11. Synthèse et dosage d'un composé d'usage pharmaceutique. (L)
12. Piles : mise en jeu de transformations chimiques spontanées. (L)
13. Électrolyses et accumulateurs : mise en jeu de transformations chimiques forcées. (L)
14. Étude qualitative et quantitative des espèces acido-basiques dans les liquides alimentaires et dans les liquides ménagers. (L)
15. Contrôle de qualité des produits de la vie courante. (L)
16. Colorants et pigments : extraction, synthèse, identifications. (L)
17. Arômes et conservateurs : extraction, synthèse, dosage. (L)
18. Dosages directs et indirects. (L)
19. Étude expérimentale du caractère évolutif des propriétés physico-chimiques dans la classification périodique. (CP)
20. Illustrations expérimentales des relations structure - propriétés des molécules. (CP)
21. Cristaux ioniques : du modèle à la réalité. (CP)
22. Métaux et alliages : structures. (CP)
23. Enthalpie de réaction : mesures et applications. (CP)
24. Illustrations expérimentales et applications des réactions de complexation. (CP)
25. Illustrations expérimentales et applications des réactions de précipitation. (CP)
26. Principe et illustrations des dosages potentiométriques (pH-métrie exclue). (CP)
27. Cinétique homogène : étude expérimentale. (CP)
28. Mécanismes réactionnels en cinétique homogène : illustrations. (CP)
29. Illustrations expérimentales et applications des lois de déplacement des équilibres. (CP)
30. Mélanges binaires : équilibres liquide-vapeur ; applications (liquides non miscibles exclus).(CP)
31. Lecture et illustration des diagrammes d'Ellingham ; application à la pyrométallurgie. (CP)
32. Hydrométallurgie. (CP)
33. Applications des diagrammes potentiel-pH (construction exclue). (CP)
34. Applications des courbes intensité - potentiel. (CP)
35. Corrosion humide et protection des métaux contre la corrosion. (CP)
36. Exemples de mécanismes en chimie organique : additions électrophiles sur la double liaison carbone - carbone. (CP)
37. Conformations et configurations ; illustrations expérimentales. (CP)
38. Macromolécules. (CP)

## Montages 2012

1. Quantité de mouvement, moment cinétique et énergie en mécanique classique.
2. Phénomènes de surface.
3. Dynamique des fluides.
4. Thermométrie.
5. Transitions de phase.
6. Instrument(s) d'optique.
7. Interférences lumineuses ; conditions d'obtention.
8. Diffraction des ondes lumineuses.
9. Spectrométrie optique.
10. Milieux optiquement actifs : biréfringence et pouvoir rotatoire.
11. Production et analyse d'une lumière polarisée.
12. Émission et absorption dans le domaine optique.
13. Lasers.
14. Photorécepteurs.
15. Production et mesure de champs magnétiques.
16. Milieux magnétiques.
17. Métaux.
18. Matériaux semi-conducteurs.
19. Condensateurs et effets capacitifs. Applications.
20. Induction, auto-induction.
21. Conversion de puissance électrique-électrique.
22. Exemples de conversion électrique-mécanique.
23. Capteurs et transducteurs.
24. Mesures électriques (mesure des fréquences exclue).
25. Amplification de signaux.
26. Mise en forme, transport et détection de l'information.
27. Acquisition, analyse et traitement des signaux.
28. Mesure des fréquences temporelles (domaine de l'optique exclu).
29. Mesure de longueurs.
30. Systèmes bouclés (oscillateurs exclus).
31. Instabilités et phénomènes non-linéaires.
32. Ondes : propagation et conditions aux limites.
33. Ondes acoustiques.
34. Résonance.
35. Oscillateurs auto-entretenus.
36. Couplage des oscillateurs.
37. Filtrage des signaux.
38. Régimes transitoires.
39. Phénomènes de transport.
40. Phénomènes dissipatifs.