



PLANS DE LEÇONS ET MONTAGES

AGRÉGATION EXTERNE DE PHYSIQUE



Julien Froustey

Ce document regroupe les plans de leçons de physique, chimie et de montages de physique que j'ai préparés pour la session 2019 de l'agrégation de physique-chimie option physique. Ces plans ont été réalisés avec mon binôme, Hugo Roussille, et ce travail d'équipe a franchement payé puisque nous avons co-majoré cette session de l'agrégation.

Les modalités des épreuves orales étaient les suivantes :

Leçon de physique 4h de préparation ; 40 min de passage ; 30 min de questions

Leçon de chimie 4h de préparation ; 40 min de passage ; 25 min de questions + 5 min sur les valeurs de la République

Montage de physique 4h de préparation ; 30 min de passage ; 20 min de questions + 15 min de "chariot surprise"

Je laisse ces plans à disposition pour qu'ils puissent servir de source d'inspiration. Même si c'est assez évident, je le réprécise : reproduire tel quel un plan, sans y réfléchir, se l'approprier, le faire "sien", est contre-productif et à l'opposé de ce qui est attendu d'un futur professeur. La durée réduite des épreuves orales par rapport aux sessions antérieures impose de plus en plus de faire des *choix* dans les plans (ce que j'ai souvent eu du mal à faire, d'où des plans plutôt longs), choix qui s'ils sont justifiés et raisonnables ne peuvent que satisfaire un jury bienveillant.

Une année de préparation à l'agrégation est exigeante, parfois usante mais quoi qu'il en soit très enrichissante, tant en (re)découverte de concepts théoriques que sur le plan expérimental. Si je n'ai pas forcément été réconcilié avec les plaisirs simples d'une expérience qui a l'air faite pour ne pas fonctionner, les compétences associées à la vérification d'une loi, l'établissement d'un protocole pour réaliser une mesure précise, bref la conscience des difficultés intrinsèques d'une science expérimentale devraient selon moi faire, au moins à un certain niveau, partie du bagage de tout physicien (même théorique !).

L'ouverture à internet pendant la préparation (depuis la session 2019) explique deux choses dans ces plans :

- des références bibliographiques *précises*, pour ne pas perdre de temps le jour J. Il est possible qu'il reste quelques coquilles, dues à des changements de biblio a posteriori, ou une édition mal notée (Dunod 2017 au lieu de 2014, classique) ;
- la préparation de *Slides*, supports de figures ou de calculs redondants avec d'autres pans de la leçon. Ces slides prennent beaucoup de temps à préparer, mais assurent un confort certain lors du passage.

Je termine en souhaitant bon courage aux agrégatif·ve·s qui lisent ces quelques lignes : dites-vous que vous n'aurez jamais mieux compris de très larges domaines de la physique et de la chimie qu'à la fin de la préparation...et c'est plutôt cool ! Et n'oubliez jamais que, bien que ces épreuves soient assez éloignées de la réalité du métier, le jury recherche de futur·e·s enseignant·e·s : soyez enthousiastes, transmettez votre envie, votre dynamisme, prenez du plaisir dans ce que vous faites, et le résultat n'en sera que meilleur !

Leçons de Physique

Julien FROUSTEY

Agrégation de physique-chimie option physique – 2019

Liste des leçons

1 Contact entre deux solides. Frottement.	3
2 Gravitation †	6
3 Caractère non galiléen du référentiel terrestre †	9
4 Précession dans les domaines macroscopique et microscopique	12
5 Lois de conservation en dynamique	15
6 Cinématique relativiste	18
7 Dynamique relativiste †	21
8 Notion de viscosité d'un fluide. Écoulements visqueux.	24
9 Modèle de l'écoulement parfait d'un fluide	27
10 Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides	29
11 Gaz réels, gaz parfait †	31
12 Premier principe de la thermodynamique	34
13 Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé	37
14 Machines thermiques réelles	40
15 Transitions de phase	43
16 Facteur de Boltzmann	45
17 Rayonnement d'équilibre thermique. Corps noir.	48
18 Phénomènes de transport	51
19 Bilans thermiques : flux conductifs, convectifs et radiatifs	54
20 Conversion de puissance électromécanique	57
21 Induction électromagnétique	61
22 Rétroaction et oscillations	64
23 Aspects analogique et numérique du traitement d'un signal. Étude spectrale.	67
24 Ondes progressives, ondes stationnaires †	69
25 Ondes acoustiques	72
26 Propagation avec dispersion	75
27 Propagation guidée des ondes	78
28 Ondes électromagnétiques dans les milieux diélectriques †	81

29 Ondes électromagnétiques dans les milieux conducteurs	84
30 Rayonnement dipolaire électrique	87
31 Présentation de l'optique géométrique à l'aide du principe de Fermat	90
32 Microscopies optiques	94
33 Interférences à deux ondes en optique	97
34 Interférométrie à division d'amplitude †	100
35 Diffraction de Fraunhofer	103
36 Diffraction par des structures périodiques	106
37 Absorption et émission de la lumière	108
38 Aspects corpusculaires du rayonnement. Notion de photon.	112
39 Aspects ondulatoires de la matière. Notion de fonction d'onde.	115
40 Confinement d'une particule et quantification de l'énergie *	118
41 Effet tunnel	121
42 Fusion, fission †	123
43 Évolution temporelle d'un système quantique à deux niveaux	126
44 Capacités thermiques : description, interprétations microscopiques	128
45 Paramagnétisme, ferromagnétisme : approximation du champ moyen	132
46 Propriétés macroscopiques des corps ferromagnétiques	136
47 Mécanismes de la conduction électrique dans les solides	139
48 Phénomènes de résonance dans différents domaines de la physique †	142
49 Oscillateurs; portraits de phase et non-linéarités †	144

Introduction

Ce document regroupe l'ensemble des plans de leçons de physique que j'ai réalisés pour la session 2019 de l'agrégation de physique-chimie, option physique.

Parmi ces différentes leçons, le symbole † indique que la leçon a été testée pendant l'année de préparation (en passage "officiel" ou bien entre amis). Le symbole * indique quant à lui qu'il s'agit de la leçon que j'ai présentée lors du concours. Ces leçons particulières sont donc plus "calibrées" pour 40 min que les autres, mais de manière générale : mes leçons sont (trop) longues, et je parle naturellement rapidement. De toute façon, quel que soit le plan qui sert d'inspiration, il doit être pris avec des pincettes. *Ces plans correspondent à ce qui me semblait, à un moment donné (juin 2019), être le meilleur choix de présentation.*

Il y a parfois au milieu des plans des boîtes colorées qui contiennent soit des discussions de points de programmes, des détails théoriques, ou bien des remarques générales. Je mentionne aussi la présence de sections ou d'éléments précédés d'un astérisque (*) : ce sont des éléments d'intérêt mais qui n'ont sans doute pas le temps d'être traités. Ils sont parfois bien développés, car cela me semblait potentiellement utile pour la séance de questions.

Ces plans ont été confectionnés avec mon binôme, Hugo Roussille, que je remercie sincèrement à cette occasion. Il s'agit véritablement d'un travail d'équipe, à mon avis clé du succès à l'agrégation. Je remercie par ailleurs en particulier Jules¹ et Lionel² pour le travail réalisé pendant l'année, et plus généralement de nombreux camarades à la préparation à l'agrégation de Montrouge. Quant à nos sources d'inspiration pour nos plans, qu'E. Thibierge, E. Allys et M. Sauty soient ici remerciés.

Julien FROUSTEY

1. "Tac tac tac".

2. Djadja, source intarissable d'idées perchées pour des plans originaux.

1 Contact entre deux solides. Frottement.

Niveau CPGE

Prérequis mécanique du point et du solide, oscillateur harmonique amorti

Références

- [1] *Mécanique 2*, Bertin, Faroux, Renault.
- [2] *Tout-en-un MP · MP** [ancien programme], Dunod (2004).
- [3] *Toute la Mécanique, Cours et exercices corrigés*, Bocquet, Faroux, Renault, Dunod (2002).
- [4] *Mécanique 7^e édition*, Pérez.
- [5] *Physique Spé. MP*, MP et PT*, PT*, Gié, Sarmant, Olivier, More, Tec & Doc, 2000.
- [6] *Le portrait de phase des oscillateurs*, BUP n°744, H. Gié et J.P. Sarmant.
- [7] *Les milieux granulaires, entre fluide et solide*, B. Andreotti et al., EDP Sciences (2011).

Jusqu'à présent en mécanique, des forces "simples" qui s'appliquaient bien souvent à des points. On va ici chercher à décrire les actions de contact entre solides, chose assez utile dans la vie de tous les jours.

Pour toute la leçon, le référentiel du laboratoire sera supposé galiléen, et on écrira "PFD" en lieu et place de "Principe fondamental de la dynamique".

I – Description des actions de contact entre deux solides

1) Modélisation et cinématique du contact

Deux solides S_1 et S_2 , contact *ponctuel*. C'est un modèle, en réalité il y a une petite zone de déformation, d'écrasement.

[2] p 198 Point de contact I_g , plan tangent (pour des surfaces pas trop irrégulières).

Vitesse de glissement :

$$\vec{v}_g(S_1/S_2) = \vec{v}(I_g \in S_1/\mathcal{R}) - \vec{v}(I_g \in S_2/\mathcal{R})$$

C'est une différence de vitesse, donc elle ne dépend pas du référentiel. Non-glissement si $\vec{v}_g = \vec{0}$ (attention cela ne veut pas dire non-mouvement!).

~ [2] p 199 Application à la roue sur un plan : roulement sans glissement. On se place ici dans le référentiel \mathcal{R}_C en translation à la vitesse $\dot{x}_C \vec{u}_x$. Alors :

$$\vec{v}(I_g \in S_1/\mathcal{R}_C) = -R\omega \vec{u}_x \quad ; \quad \vec{v}(I_g \in S_1/\mathcal{R}_C) = -\dot{x}_C \vec{u}_x$$

Attention, on a par rapport aux notations de [2] $\omega = -\dot{\varphi}$, et on se place dans \mathcal{R}_C pour ne pas utiliser Varignon. Condition de roulement sans glissement :

$$\dot{x}_C = R\omega$$

On a décrit la cinématique, passons à la dynamique : quelles sont les actions de contact? _____

2) Actions de contact

A priori : force résultante $\vec{R}_{2 \rightarrow 1}$ et moment résultant $\vec{\mathcal{M}}_{2 \rightarrow 1}$. Pour un contact rigoureusement ponctuel, pas de moment résultant.

On pourrait mentionner les moments de pivotement et roulement, cf. [4] p 332 et [2] p 363.

On décompose :

$$\vec{R}_{2 \rightarrow 1} = \vec{N}_{2 \rightarrow 1} + \vec{T}_{2 \rightarrow 1} = \vec{N} + \vec{T}$$

Description de ces actions de contact? C'est très compliqué, et on va s'appuyer sur des lois phénoménologiques établies par G. Amontons (1699) et Charles-Augustin de Coulomb (1779). _____

II – Lois du frottement solide

1) Lois d'Amontons-Coulomb

Palet sur plan incliné - Exp. mesure de μ_s

- Montrer que pour de faibles angles, le palet ne démarre pas.
- Pour un angle où il n'y a pas encore glissement, un palet lancé continue son mouvement.
- * Faire varier masse et surface.

Il peut sembler perturbant d'étudier un bloc à la suite d'une discussion sur le contact ponctuel. En réalité, l'important est de négliger les moments de pivotement et roulement, ce que l'on fait ici.

[2] p 266 Lois phénoménologiques (on note \vec{T} pour $\vec{T}_{2 \rightarrow 1}$, \vec{v}_g pour $\vec{v}_g(S_1/S_2)$) :

[3] p 358 — S'il n'y a pas glissement, $\vec{v}_g = \vec{0}$ et

[4] p 333

[5] p 257

$$\|\vec{T}\| \leq \mu_s \|\vec{N}\|$$

avec μ_s coefficient de frottement statique.

— S'il y a glissement,

$$\vec{T} \wedge \vec{v}_g = \vec{0} \quad ; \quad \vec{T} \cdot \vec{v}_g < 0 \quad ; \quad \|\vec{T}\| = \mu_d \|\vec{N}\|$$

avec μ_d coefficient de frottement dynamique.

Important (et observé avec l'expérience) : μ_s et μ_d ne dépendent ni de l'aire de contact, ni de la masse. Donner des ODG ([2] p 268). On a $\mu_s > \mu_d$ dans le cas général¹ : il est plus facile de continuer à pousser une armoire que de commencer à la déplacer.

[7] p 22 **Interprétation microscopique** *Slide* : schéma du contact entre deux surfaces rugueuses.

[3] p 360 — Aire réelle de contact $S_r \ll S_a$, aire apparente. Ces très faibles contacts justifient d'ailleurs de négliger des moments de roulement/pivotement.

— On a, lors du glissement :

$$T \propto S_r \propto N$$

la seconde proportionnalité étant assez logique (on "écrase" les surfaces).

Application directe : expliquons l'expérience réalisée. _____

2) Glissement d'un pavé sur un plan

Section 4.1 p 270 [2].

- Différencier μ_s et μ_d .
- Faire le schéma, les forces s'appliquent en I (ne pas en parler, mais on le déterminerait via le TMC). Ce n'est d'ailleurs pas le même point I en mouvement ou non.
- $\tan \alpha = \mu_s$, en déduire μ_s de l'expérience, et justifier l'indépendance du résultat en fonction de masse et surface.
- Résolution du problème avec glissement, PFD.

3) Aspect énergétique

[2] p 292 Puissance des actions de contact.

[5] p 282

- Puissance globale toujours négative.
- Attention, pour un des deux solides la puissance peut être positive!
- Corrélativement, le frottement est parfois un *moteur* : sans frottement, pas de marche à pied!
- Deux cas où la puissance est nulle : $\mu = 0$ ou $\vec{v}_g = \vec{0}$, c'est le cas du roulement sans glissement (*Slide* : les Assyriens). Pour diminuer μ , lubrification² : exemple des égyptiens (*Slide*).

Un solide se déplaçant avec frottement sur une surface fixe va donc perdre de l'énergie. Pour un oscillateur, on a un nouveau type d'oscillateur amorti, avec toute la richesse/complexité du frottement solide. _____

1. Cela pourrait être différent pour le contact caoutchouc-bitume, cf. [4] p 334.

2. Consulter ce [document](#) p 7 pour l'exemple des égyptiens et quelques notions sur la lubrification.

III – Application : oscillateur amorti par frottement solide

Suivre [5] p 264 et [6].

- Faire un schéma au tableau : mobile de masse m , coefficient de frottement $\mu_s = \mu_d = \mu$. On pose $\omega_0^2 = k/m$.
- Donner le PFD projeté sur l'horizontale, qu'il y ait glissement ou non :

$$m\ddot{x} = -kx + T$$

- Sur la verticale, $N = mg$.
- Condition d'arrêt : $|x| < a = \mu mg/k$. On a donc une *plage d'équilibre* et non pas une position donnée.
- On se place dans le cas où il y a glissement. Si $\dot{x} < 0$, $T = +\mu mg$ et l'équation du mouvement est

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = a$$

Si $\dot{x} > 0$, $T = -\mu mg$ et :

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = -a$$

- On a donc successivement deux équations d'oscillateurs harmoniques, dont la position centrale change.
- *Exemple : à ne pas détailler, juste faire le portrait de phase, mais c'est l'idée.* On part de $x_0 > a$: on a glissement car on ne se trouve pas dans la plage d'équilibre. La trajectoire est donc une arche de cosinus, et le premier minimum est tel que $x_0 - a = a - x_1$ soit $|x_1| = -x_1 = x_0 - 2a$. On a alors $v = 0$: il faut vérifier si l'on se trouve dans la plage d'équilibre ou non. Supposons que ce ne soit pas le cas ($x_0 > 3a$). On a ensuite une arche de cosinus dans le sens inverse, et $x_2 = |x_1| - 2a = x_0 - 4a$. Les amplitudes suivent donc une suite arithmétique de raison $-4a$, et on aura arrêt dès que $|x_n| < a$. **À chaque extremum, on doit vérifier si l'on se trouve dans la plage d'équilibre.** Si c'est le cas le mouvement s'arrête, sinon il reprend dans le sens opposé.

- [6] — Faire uniquement le tracé du portrait de phase : demi-cercles successifs de centres $(a, 0)$ et $(-a, 0)$. Représenter la zone d'arrêt, à chaque fois qu'on passe en $\dot{x} = 0$ discussion sur équilibre ou non.
- Utilité du calcul : les aiguilles des appareils de mesure peuvent s'arrêter dans toute une plage autour de la valeur vraie, c'est une source d'erreurs.

Différences avec l'oscillateur amorti par frottement fluide. Programme Python / Slide

Les frottements solides sont une source de recherche active, car ils sont bien plus complexes à comprendre que les frottements fluides.

Important de remarquer encore une fois que les frottements solides ne sont pas que limitants : c'est grâce à eux que l'on peut marcher, faire des nœuds. . .

2 Gravitation †

Niveau Licence

Prérequis mécanique du point, électrostatique

Références

[1] *Tout-en-un MPSI/PCSI* [ancien programme, 3e édition], Dunod.

[2] *Mécanique MPSI-PCSI-PTSI*, H-Prépa.

[3] *Mécanique 1*, BFR.

[2] p 152 Étude expérimentale du mouvement des astres depuis l'Antiquité... jusqu'à l'établissement des lois de Kepler (à partir de ses observations + Tycho Brahe). *Slide : lois de Kepler*

1. loi des orbites (*Slide + animation NASA*)

2. loi des aires (discuter à l'oral)

3. loi des périodes (*Slide ajustement données système solaire*)

Ces lois ont permis à Newton, un demi-siècle plus tard, de déduire la loi de la gravitation universelle (et de redémontrer les lois de Kepler!). Nous allons, au cours de cette leçon, suivre plus ou moins cette démarche, en partant de l'expression de la force gravitationnelle puis l'appliquer à l'étude du mouvement de corps massifs, afin de retrouver les lois de Kepler.

I – Force gravitationnelle

Objectif : extraire la substantifique moelle de la force, son expression, et le champ gravitationnel associé.

1) Force de gravitation et énergie potentielle

[1] p 726 Rappel de l'expression (pour deux points M_1 et M_2 , puis en plaçant M_1 à l'origine), force conservative : énergie potentielle associée.
[2] p 143

2) Analogie électrostatique

Notion de champ gravitationnel $\vec{F} = m\vec{\mathcal{G}}$. Analogie formelle avec le champ créé par une particule chargée.

On poursuit l'analogie : expression locale $\text{div } \vec{\mathcal{G}} = -4\pi G\mu$, puis théorème de Gauss gravitationnel. *Faire des "aller-retours" dans l'analogie : $m, \vec{\mathcal{G}} \rightarrow q, \vec{E} \rightarrow \text{Gauss}_{\vec{E}} \rightarrow \text{Gauss}_{\vec{\mathcal{G}}}$.*

Application à un astre à symétrie sphérique (champ extérieur identique à une masse ponctuelle, admis car fait en électrostatique).

Souligner les différences (force attractive/répulsive, ODG, champ magnétique – juste à l'oral –).

Étudions maintenant le mouvement d'une particule massive dans un champ de gravitation, ce qui fournira une description en première approximation du mouvement d'une planète autour du Soleil, ou d'un satellite autour de la Terre par exemple.

II – Mouvement dans un potentiel newtonien attractif

1) Équation du mouvement. Force centrale.

Remarque rapide sur le mouvement à deux corps, on considèrera le corps le plus massif comme fixe (calcul d'ODG) :

— $M_T = 6.10^{24}$ kg; $M_S = 2.10^{30}$ kg $\implies M_T/M_S = 3.10^{-6}$ donc pour étudier le mouvement de la Terre, Soleil fixe et référentiel héliocentrique.

— $M_{\text{satellite}} \sim 10^3$ kg donc Terre fixe pour le mouvement d'un satellite artificiel (référentiel géocentrique).

C'est un peu rapide, être conscient que pendant les questions il faudra discuter de référentiel barycentrique, etc.

Système : { masse m , ponctuelle } dans le champ de M à symétrie sphérique, fixe au centre du repère.

$$\vec{F} = -G \frac{Mm}{r^2} \vec{u}_r$$

force centrale, newtonienne.

[1] p 722

Conservation du moment cinétique, vitesse aréolaire constante.

Comme $r^2 \dot{\theta} = \text{cste}$, on va pouvoir isoler le mouvement radial (donc se ramener à un problème à un degré de liberté).

2) Étude qualitative du mouvement

Énergie potentielle effective, étude du mouvement radial. États liés et de diffusion à discuter sur la Slide.

Attention! L'énergie potentielle effective dépend de r , mais aussi du mouvement étudié via la constante des aires (qui dépend des conditions initiales).

Programme Python Gravitation_Epeff

Il reste à obtenir les deux lois de Kepler manquantes! Pour cela : équation de la trajectoire.

3) Équation de la trajectoire

Trajectoire avec l'invariant de Runge-Lenz¹ $\vec{\mathcal{A}} = \frac{1}{GMm} \vec{v} \wedge \vec{L}_O - \vec{u}_r$.

$$\vec{\mathcal{A}} \cdot \vec{r} = \mathcal{A} r \cos \theta = \dots \implies \boxed{r(\theta) = \frac{p}{1 + e \cos \theta}}$$

où $p = C^2/GM$ et $e = \mathcal{A}$.

Énergie mécanique en fonction de l'excentricité (expression admise) :

$$E_m = \frac{G^2 M^2 m}{2C^2} (e^2 - 1)$$

Retour sur les états liés/de diffusion selon la valeur de e (slide).

On a vu la solution générale, appliquons ceci à deux cas particuliers : une planète autour du Soleil, puis un satellite autour de la Terre.

III – Applications : planètes et satellites

[1] p 736 et suivantes, [3] p 171.

1) Trajectoire des planètes dans le système solaire

Référentiel héliocentrique supposé galiléen. On a déjà vu dans la partie précédente les deux premières lois de Kepler.

[Slide] valeurs de e pour les différentes planètes. Démonstration de la troisième loi de Kepler.

Mentionner les limites de cette description (découverte de Neptune, corrections relativistes pour l'avance du périhélie de Mercure...).

1. On pourrait aussi utiliser les formules de Binet ou la conservation de l'énergie mécanique. Mais utiliser Runge-Lenz permet de montrer un autre invariant, ce qui justifie que ce problème soit intégrable. Et les invariants c'est la vie!

2) Satellites autour de la Terre

Référentiel géocentrique supposé galiléen.

Vitesses cosmiques (*avoir la slide de $E_{p,\text{eff}}$ pour rendre les calculs évidents*) :

$$v_0 = \sqrt{\frac{GM_T}{R_T}} \quad v_{\text{lib}} = \sqrt{\frac{2GM_T}{R_T}}$$

* Rayon de Schwarzschild (bonne ouverture vers la RG).

Une des quatre interactions fondamentales, qui permet d'expliquer la chute des corps comme le mouvement des planètes. Description actuelle de la gravitation : la présence de masses affecte la géométrie de l'espace-temps, qui affecte à son tour le mouvement des corps. C'est la Relativité Générale, exposée par Einstein en 1915.

Points à maîtriser (pour les questions)

- expériences de mesure de G
- lien entre gravitation et pesanteur
- notions de relativité générale
- mouvement à deux corps

3 Caractère non galiléen du référentiel terrestre †

Niveau Licence

Prérequis Mécanique newtonienne, loi de la gravitation, changements de référentiels, dynamique des fluides

Références

- [1] *Toute la Mécanique, Cours et exercices corrigés*, Bocquet, Faroux, Renault, Dunod (2002).
- [2] *Mécanique PCSI-MPSI*, Pascal Brasselet, puf (2000).
- [3] *Mécanique, Fondements et applications 7^{ème} édition*, J.-Ph. Pérez, Dunod (2014).
- [4] *Notes de cours d'hydrodynamique*, Marc Rabaud
http://www.fast.u-psud.fr/~rabaud/NotesCoursL3_FIP.pdf
- [5] *La physique par la pratique*, Baptiste Portelli, Julien Barthes, H&K (2005).
- [6] *Mécanique MPSI*, H-Prépa (2003).
- [7] *Les preuves expérimentales des mouvements de la Terre*, Jean Sivardière, BUP n°850 (2003).

Le problème du mouvement de la Terre a été très compliqué à déterminer pendant longtemps. En effet, on est bloqués sur la Terre, donc il n'est a priori pas facile de voir son mouvement par rapport à d'autres astres, en quoi le référentiel sera galiléen ou non...

Commençons par se donner les référentiels usuels, par rapport auxquels on pourra étudier le mouvement.

I – Référentiel(s) galiléen(s) ?

[2] p 32 Rappel de la première loi de Newton : postulat d'existence (et définition) d'un référentiel galiléen.

Référentiel, référentiel galiléen. [Rapport composition 2018]

Un référentiel correspond à la donnée d'un solide et d'une horloge.

Dans un référentiel galiléen, le mouvement *du centre d'inertie* d'un corps isolé ou soumis à des forces qui se compensent est rectiligne uniforme.

[6] p 205 **Référentiels usuels** Slide : définitions de Copernic, géocentrique, terrestre.

Meilleure approximation de référentiel galiléen : Copernic. Mais même lui n'est pas rigoureusement galiléen, on en parlera à la fin de cette leçon.

[1] p 209 Jour sidéral¹, vitesse de rotation de la Terre :

[2] p 176

$$T_{\text{sid}} = 86164 \text{ s} \implies \Omega = 7,292 \cdot 10^{-5} \text{ rad.s}^{-1}$$

Sources de "non-galiléanité" du référentiel terrestre : translation elliptique autour du Soleil et rotation propre.

On va avancer pas à pas, en considérant d'abord le référentiel géocentrique comme galiléen et en étudiant uniquement la rotation de la Terre autour de son axe.

II – Rotation propre de la Terre et conséquences

On considère en première approximation le référentiel géocentrique galiléen. *Cela revient, comme on le verra plus tard, à négliger les inhomogénéités du champ ou à considérer un temps court sur lequel MRU?*

[2] p 176 PFD dans le référentiel terrestre, non galiléen car en rotation par rapport à \mathcal{R}_G . On néglige la pré-

1. Calcul [6] p 206 ou bien schéma de [1] p 209 et raisonnement :
 - pendant T_{sol} , le centre de la Terre s'est déplacé de $\alpha = \frac{2\pi}{T_{\text{orb}}} T_{\text{sol}}$ sur l'orbite \approx circulaire;
 - la Terre a tourné d'un angle $2\pi + \alpha = \Omega T_{\text{sol}} = \frac{2\pi}{T_{\text{sid}}} T_{\text{sol}}$;
 - on en déduit

$$T_{\text{sid}} = \frac{T_{\text{sol}}}{1 + \frac{T_{\text{sol}}}{T_{\text{orb}}}}$$

cession de l'axe de rotation de la Terre, le préciser.

$$m\vec{a}_{\mathcal{R}_T} = m\vec{\mathcal{G}}_T(M) + \vec{F}_{ie} + \vec{F}_{ic} + \vec{F}_{autres}$$

1) Pesanteur

[2] p 176 Définition du poids¹ ([3] p 104 mais avec \mathcal{R}_G galiléen) et expression :

$$\vec{g} = \vec{\mathcal{G}}_T(M) + \Omega^2 \overrightarrow{HM}$$

[3] p 105 ODG à l'équateur.

Intérêt du poids : en le prenant en compte, on "galiléenise" le référentiel terrestre à peu de frais.

[1] p 211 * Discuter le contrôle de sphéricité de la Terre grâce à \vec{g} .

Ce terme est donc toujours présent, même pour un corps au repos dans \mathcal{R}_T . Si un corps est en mouvement, on doit prendre en compte la force d'inertie de Coriolis.

2) Force de Coriolis

[2] p 181 Raisonement semi-quantitatif sur la déviation vers l'Est. Mentionner Reich en 1831.

[3] p 113

Application aux vents géostrophiques.

— PFD avec forces d'inertie (= Navier-Stokes en référentiel tournant); attention le terme $-\vec{\Omega} \wedge (\vec{\Omega} \wedge \vec{r})$ est inclus dans \vec{g} .

[4] p 182 — Nombres d'Ekman et de Rossby. ODG pour avoir $Ek \ll 1$ et $Ro \ll 1$.

[5] p 98 — Approximation géostrophique → mouvements à grande échelle de l'atmosphère

— Le vent souffle parallèlement aux isobares, tout le contraire d'un bon vieux Poiseuille! *Dire que c'est bizarre...*

Slide : carte des vents en temps réel.

https://earth.nullschool.net/fr/#current/wind/surface/level/overlay=mean_sea_level_pressure/orthographic

La rotation propre de la Terre a donc de nombreux effets sur les mouvements, contrôlant notamment la circulation atmosphérique à grande échelle. Cependant le référentiel géocentrique, que l'on a pris comme "référence", n'est pas galiléen puisqu'il est en translation non uniforme par rapport au référentiel de Copernic, meilleur exemple de référentiel galiléen! Cela entraîne de nouvelles conséquences.

III – Mouvement orbital de la Terre autour du Soleil : marées

1) Mouvement de la Terre dans \mathcal{R}_C

[5] p 21 Arriver à :

[1] p 207

$$\vec{a}_{\mathcal{R}_C} \simeq \vec{\mathcal{G}}_A(T)$$

où $\vec{\mathcal{G}}_A$ est le champ gravitationnel créé par tous les astres. Hypothèse importante : corps à symétrie sphérique.

2) Théorie statique des marées

[6] p 208 Application du PFD dans \mathcal{R}_G :

$$m\vec{a}_{\mathcal{R}_G} = \vec{F}_{autres} + m\vec{\mathcal{G}}_T(M) + m \left[\vec{\mathcal{G}}_A(M) - \vec{\mathcal{G}}_A(T) \right]$$

[6] p 209 Calcul semi-quantitatif pour un astre, placé sur la droite (TM). Obtenir :

$$\mathcal{G}_A(M) - \mathcal{G}_A(T) = \frac{GM_A}{D^2} \frac{2d}{D}$$

[1] p 220 Attention au signe de d !

[2] p 165 Bien préciser qu'il s'agit d'un terme *différentiel*.

Slide : ODG Lune, Soleil, etc.

Détails du programme?

Python Maree_Ca.py

- Retrouver l'influence prépondérante de la Lune.
- Différentes échelles de temps : deux marées par jour; tous les 15 jours vives eaux et mortes eaux...

Limites du modèle statique, cf. [5]. En effet on prévoit une élévation

$$g\Delta h \sim \frac{Gm_A}{D^3} d^2$$

(on égalise les "potentiels") soit pour la Lune $\Delta h \sim 0,6$ m.

* Discuter d'autres applications des marées : marées terrestres...

Puisqu'il s'agit d'un terme *différentiel* des marées, si la différence vaut à peu près zéro c'est comme si on était galiléen, non? _____

3) * Marées et caractère galiléen d'un référentiel

Si le terme des marées est complètement négligeable, le référentiel peut raisonnablement être considéré galiléen :

- référentiel géocentrique pour le mouvement des corps près de la Terre ([2] p 164)
- référentiel de Copernic **Trouver réf.**

Slide : PFD complet dans le référentiel terrestre ([1] p 207 et surtout [5] p 25). Bien préciser l'origine de chaque terme (dû à quel référentiel).

[2] p 173 On peut souvent négliger le caractère non galiléen (correction à \vec{g} de 0,3 %, terme de marées en $1/D^3$...) mais c'est vital pour les expériences de précision : boson Z au LEP!

Lire [7] _____

1. Le poids est parfois défini, dans [3] p 104 par exemple, comme l'opposé de la tension \vec{T} d'un ressort maintenant le corps à l'équilibre lorsqu'on considère \mathcal{R}_C , et pas \mathcal{R}_G , galiléen. Il y a donc le terme supplémentaire des marées, qui est souvent complètement négligeable et les deux définitions coïncident.

4 Précession dans les domaines macroscopique et microscopique

Niveau L3

Prérequis Mécanique du solide, action de \vec{B} sur un moment magnétique, mécanique quantique (équation de Schrödinger, théorème d'Ehrenfest, spin 1/2)

Références

- [1] *Mécanique quantique I*, Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloë.
- [2] *Mécanique 7^e édition*, José-Philippe Pérez.
- [3] *Mécanique 2*, Bertin, Faroux, Renault.
- [4] *À propos de la précession des équinoxes*, Christophe Cappe, BUP n°889 (1).

Mouvement de précession observé dans la vie de tous les jours (* **lancer une toupie**), assez "paradoxal" : poids vers le bas, mais l'objet a un mouvement dans un plan horizontal! _____

I – Mouvement de précession

Définition précise, vectorielle : le vecteur \vec{A} précesse autour d'un axe \vec{u}_z à la vitesse angulaire Ω si

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = \Omega \vec{e}_z \wedge \vec{A}$$

[2] p 440 Définition orale : changement d'orientation de l'axe de rotation propre d'un objet au cours du temps autour d'un axe donné. En effet, montrons les propriétés : $|\vec{A}| = \text{cste}$ et $\vec{A} \cdot \vec{e}_z = \text{cste}$.

Donc l'extrémité de \vec{A} décrit un cône autour de \vec{e}_z .

Exemples :

- toupie (la faire tourner)
- [4] — axe de rotation de la Terre : axe = normale au plan de l'écliptique, période 25 700 ans. Précession due aux moments des forces de marée (la Terre n'étant pas parfaitement sphérique, bourrelet sphérique).

Étudions d'abord le mouvement de précession d'un solide. Plutôt qu'une simple toupie, on va utiliser un gyroscope afin d'être quantitatif. _____

II – Solide en rotation dans l'approximation gyroscopique

Précession d'un gyroscope déséquilibré

- Lancer le gyroscope sans rotation propre, mouvement compliqué (nutaton. .).
- Faire tourner le gyroscope pour entrer dans l'approximation gyroscopique, mouvement de précession.

Ne pas oublier de l'arrêter dès qu'on a fini!

On voit que pour avoir un mouvement de précession, il faut une certaine approximation. _____

1) Simplification du problème

Slide : gyroscope, angles et vecteurs de base.

[2] p 275 Angles d'Euler pour paramétrer la rotation du solide : $\psi = (Ox, Ou)$ angle de *précession*, $\theta = (Oz, Oz')$ angle de *nutaton* et $\phi = (Ou, Ox')$ angle de *rotation propre*. *Bien les montrer sur le gyroscope.*

Vecteur rotation :

$$\vec{\Omega} = \dot{\psi} \vec{e}_z + \dot{\theta} \vec{e}_u + \dot{\phi} \vec{e}_{z'}$$

Selon le temps :

1. On exprime $\vec{\Omega}$ dans une base adaptée, la base de Résal,

$$\vec{\Omega} = \dot{\theta} \vec{e}_u + \dot{\psi} \sin \theta \vec{e}_{w'} + (\dot{\psi} \cos \theta + \dot{\phi}) \vec{e}_{z'}$$

On écrit le moment cinétique en O :

$$\vec{L}_O = [J]\vec{\Omega} = \begin{pmatrix} I_u & 0 & 0 \\ 0 & I_w & 0 \\ 0 & 0 & I_{z'} \end{pmatrix} \vec{\Omega}$$

Approximation gyroscopique : $\vec{L}_O \simeq I_{z'} \dot{\phi} \vec{e}_{z'}$.

[3] p 144

2. Simplement donner l'approximation gyroscopique : le mouvement est essentiellement une rotation à la vitesse angulaire $\dot{\phi} \equiv \omega$ autour de l'axe $\Delta = (Oz')$:

$$\vec{L}_O \simeq J\omega$$

avec $J \equiv I_{z'}$.

Faire des ordres de grandeur dans le cas du gyroscope le jour J. On peut considérer à la louche¹ que, M étant la masse du disque, $I_u = I_w \sim Ml^2$ avec $l \sim 50$ cm et $I_{z'} \sim MR^2$ avec R rayon du disque. On vérifie ensuite que $|\dot{\phi}| \gg |\dot{\theta}|, |\dot{\psi}|$ mais aussi $I_{z'} |\dot{\phi}| \gg I_w |\dot{\psi}|$.

On a simplifié la description cinématique du gyroscope, étudions maintenant sa dynamique. _____

2) Mouvement d'un gyroscope déséquilibré

Référentiel du laboratoire \mathcal{R} supposé galiléen. Bilan des forces : réaction du support (pas de moment car liaison parfaite), poids (moment non nul car on a déséquilibré). Attention O est dans l'expérience le point au niveau de la liaison Cardan. On a :

[2] p 440

$$\left. \frac{d\vec{L}_O}{dt} \right|_{\mathcal{R}} = \vec{OC} \wedge m\vec{g} = \vec{L}_O \wedge \frac{mgl}{L_O} \vec{g} = \frac{mgl}{L_O} \vec{e}_z \wedge \vec{L}_O$$

On a bien une équation de précession! Expression plus simple :

$$\vec{\Omega}_p = \frac{mgl}{L_O} \vec{e}_z = \frac{mgl}{J|\dot{\phi}|} \vec{e}_z$$

Gyroscope, épisode II

- Montrer qualitativement la dépendance en $|\dot{\phi}|$;
- * Mesurer la valeur de Ω_p , ou du moins montrer qu'on a le bon ODG.

Appuyer sur le caractère paradoxal du mouvement : force verticale mais déplacement horizontal!

* Vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=GEKtnlZfksI?>

— Slide : schéma direct sur la vidéo

— Faire pause, faire la prédiction, montrer que ça tourne bien dans le sens prévu, c'est magnifique.

On a vu que, dans le cadre de l'approximation gyroscopique, on peut avoir un mouvement de précession d'un solide (échelle macroscopique). Mathématiquement, il faut un moment de force (i.e. un couple) qui soit orthogonal au moment cinétique. Ceci peut être réalisé avec le couple exercé par un champ magnétique sur un moment magnétique, et ouvre la porte à l'exploration de la précession dans le domaine microscopique. _____

III – Précession d'un moment magnétique

1) Mouvement classique dans un champ \vec{B}

[2] p 444

Calcul classique du rapport gyromagnétique.

[1] p 387

On peut généraliser avec le moment cinétique de spin, mais en rajoutant un facteur de Landé :

$$\vec{\mathcal{M}} = \gamma \vec{\mathcal{S}}$$

Équation de précession pour un moment magnétique :

$$\frac{d\vec{\mathcal{S}}}{dt} = -\gamma \vec{B} \wedge \vec{\mathcal{S}}$$

1. Pour des moments d'inertie plus précis, cf. [2] p 299.

* Mentionner que cette précession permet d'expliquer le diamagnétisme [Kittel Chap. 14].

En réalité, pour un spin 1/2 comme un atome d'argent, le bon traitement est quantique (le moment cinétique étant, comme l'appellation spin 1/2 le suggère, quantifié).

2) Traitement quantique : précession de Larmor

[1] p 401 Hamiltonien $\hat{H} = \omega_0 \hat{S}_z$ avec $\omega_0 = -\gamma B_0$.

Évolution d'un ket $|\psi(0)\rangle = |+\rangle_{\vec{u}}$, angle de précession $\varphi(t) = \varphi + \omega_0 t$.

[1] p 449 Lien avec l'équation de précession : évolution des valeurs moyennes. On applique le théorème d'Ehrenfest ([1] p 241) et les relations de commutation entre moments cinétiques ([1] p 416) pour obtenir :

$$\frac{d\langle \vec{S} \rangle}{dt} = -\gamma B_0 \vec{e}_z \wedge \langle \vec{S} \rangle$$

* Principe de la RMN ([1] p 443, [2] p 446).

Ouverture : utilisation en RMN.

5 Lois de conservation en dynamique

Niveau Licence

Prérequis Mécanique du point et du solide, référentiel barycentrique

Références

- [1] *Physique Tout-en-un MP · MP** (ancien programme), Dunod.
- [2] *Physique Spé. MP*, MP et PT*, PT*, Gié, Sarmant, Olivier, More, Tec & Doc, 2000.
- [3] *Mécanique 1*, Jean-Pierre Faroux, Jacques Renault, Dunod, 1996.
- [4] *Comparaison entre le mouvement de Kepler et le mouvement elliptique harmonique*, Jean Sivar-dièrre, BUP n°751.
- [5] *Mécanique*, Landau & Lifchitz.
- [6] *Mécanique : fondements et applications (7e édition)*, J-Ph Pérez, Dunod (2014).
- [7] *Tout-en-un MPSI/PCSI* [ancien programme, 3e édition], Dunod.

On connaît de nombreux théorèmes mécaniques : PFD, TMC... Ils décrivent les dérivées temporelles de certaines grandeurs, reliées à des "sources" : forces ou moments de forces par exemples. Si ces "sources" s'annulent : conservation!

Ces lois de conservation sont d'importance cardinale en mécanique, et l'exemple du système à deux corps que l'on va suivre tout au long de cette leçon illustrera bien la puissance de l'utilisation de ces lois.

I – Conservation de la quantité de mouvement

1) Loi de conservation

- [1] p 226 Théorème de la résultante cinétique appliqué à un système isolé ou pseudo-isolé :

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{R}_{\text{ext}} = \vec{0}$$

où $\vec{P} = \sum_i m_i \vec{v}_i = \iiint \rho \vec{v} d\tau$. Alors $\vec{P} = \overline{cst\vec{e}}$: intégrale première du mouvement.

Origine physique : homogénéité de l'espace. Pour le faire sentir, on voit que si $U(y, z)$, alors p_x est conservée.

2) Exemples

- [1] p 256 Application à l'ours sur la banquise.
[1] p 926 — discuter les cas limites $m \ll M$ et $m \gg M$
— message important : on ne connaît pas du tout $\vec{v}(t)$, l'ours peut faire des allers-retours, accélérer puis ralentir, ramper, tant qu'à la fin il a parcouru la distance d sur le bloc de glace la conservation de \vec{p} fait le reste.
[2] p 305 * Bien appuyer sur le fait que \vec{P} est une grandeur *conservative*¹, pas *constante*.

3) Application au problème à deux corps

- [3] p 137 Notations, somme des deux PFD (ou bien application directe du théorème de la résultante cinétique à l'ensemble) pour obtenir que $\vec{v}_G = \overline{cst\vec{e}}$.

On se place donc dans le référentiel barycentrique (qui est galiléen!), mobile fictif et masse réduite.

Les forces, on peut voir leur résultante, mais aussi leur moment. Les mouvements de rotation donnent un rôle majeur à une autre grandeur mécanique : le moment cinétique.

II – Conservation du moment cinétique

1) Loi de conservation

[1] p 227 Théorème du moment cinétique en un point fixe :

$$\frac{d\vec{L}_O}{dt} = \vec{M}_{\text{ext}}$$

où $\vec{L}_O = \sum_i \overrightarrow{OM_i} \wedge m_i \vec{v}_i$ pour un système de points ([3] p 127). TMC par rapport à un axe fixe ([1] p 231).

Conservation : système isolé ou bien force centrale.

Origine profonde : isotropie de l'espace. Pour le faire sentir, si U est indépendant de θ (en coordonnées cylindriques), les forces sont forcément suivant \vec{u}_r ou \vec{u}_z , donc $L_z = \text{cste}$.

2) Exemple

* Vidéo Youtube https://youtu.be/20c-Ucx_4Ug

— Conservation de $I\omega$

— Rapide calcul d'ODG suivant [6] p 324

[2] p 309 Deux systèmes emboîtés, vitesse de rotation finale $\omega_f = \frac{I_2}{I_1+I_2} \omega_0$. Ne pas encore parler d'énergie.

Revenons à l'exemple du système à deux corps, ou plutôt le mouvement du mobile fictif. Il est soumis... à une force centrale! _____

3) Problème à deux corps et force centrale

[3] p 139 Mobile fictif soumis à une force centrale :

[3] p 131 — mouvement plan

— loi des aires : $r^2 \dot{\theta} = \text{cste}$

Il reste une grandeur mécanique qui peut grandement simplifier la résolution de certains problèmes : l'énergie. Cependant elle fait apparaître bien plus de subtilités! _____

III – Conservation de l'énergie

1) Systèmes conservatifs

[1] p 298 Théorème de l'énergie cinétique. Bien remarquer que les forces *internes* apparaissent!

[1] p 308 Pour un système conservatif, conservation de l'énergie mécanique.

Pour un système à un degré de liberté, la conservation de l'énergie mécanique résout complètement le problème! Rappeler qu'on peut ainsi par exemple résoudre le pendule simple.

Raison profonde de cette conservation : invariance par translation temporelle. Cependant ce qui précède montre que l'énergie mécanique n'est conservée que pour les systèmes conservatifs... Calcul avec les disques de ΔE_m ([2] p 309). La solution : considérer l'énergie totale, qui comprend l'énergie interne, bref c'est de la thermo on va pas plus loin!

Retournons aux systèmes mécaniques conservatifs. Cette hypothèse de force conservative va nous permettre de résoudre le problème à deux corps! _____

2) Trajectoire(s) du problème à deux corps

On admet que l'énergie s'écrit bien

$$E_m = \frac{1}{2} m \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \right)^2 + U(r)$$

(détail du calcul [3] p 139 par sommation des énergies cinétiques individuelles) On a introduit un potentiel $U(r)$, on a ainsi supposé l'interaction conservative (et $U(r)$ uniquement car force centrale).

[3] p 132 Graphe d'énergie potentielle effective, trajectoire circulaire, trajectoires liées et états de diffusion.

1. Remarquons à ce titre que la force qui apparaît comme "source" de \vec{P} ne correspond qu'à la quantité de mouvement de quelque chose d'autre qui est transférée, i.e. force = terme d'échange avec l'extérieur. En bref, $\vec{P}_{\text{Univers}} = \text{cste}$.

Remarquer qu'on a supposé l'interaction conservative mais c'est tout! Elle peut dépendre de r n'importe comment, tout ce qu'on a fait est valide. C'est magnifique quand même...

Pour un potentiel newtonien on peut même déterminer l'équation du mouvement grâce à une grandeur conservée supplémentaire (= symétrie dynamique, cf. [4]) : le vecteur de Runge-Lenz :

$$\vec{\mathcal{A}} = \frac{1}{GMm} \vec{v} \wedge \vec{L}_O - \vec{u}_r$$

[7] p 731 * Équation de la trajectoire.

[3] p 201

-
- Trois lois de conservation, trois occasions d'admirer leur puissance.
 - Une application particulièrement intéressante (mais que l'on n'a pas eu le temps de traiter ici) : les chocs. On ne connaît rien à l'interaction entre les particules lors du choc, mais les lois de conservation s'appliquent! Et d'ailleurs, ça se généralise même en relativité.
 - On a essayé de faire sentir le lien profond entre grandeurs mécaniques conservées et propriétés d'invariance. De manière fondamentale en physique, les symétries (continues) sont associées à des quantités conservées, c'est le théorème de Noether.
-

Quelques remarques

- Lecture instructive pour le "background" (niveau L3) de la leçon : [5] § 3 - 9.
- Homogène \implies isotrope?
Pas clair. En effet si on a juste un potentiel U qui ne dépend ni de x , ni de y , ni de z , beh c'est isotrope du coup. C'est faux dans le cas général, où il y a plusieurs grandeurs selon la direction où l'on regarde (par exemple la biréfringence).
- Trouver une démonstration/présentation la plus simple possible, orientée L3, du théorème de Noether.

6 Cinématique relativiste

Niveau L3

Prérequis mécanique classique, électromagnétisme, interféromètre de Michelson

Références

- [1] *Mécanique 1*, Bertin, Faroux, Renault, Dunod (1984).
- [2] *Relativité : fondements et applications*, José-Philippe Pérez, Dunod (1999).
- [3] *Électromagnétisme et Relativité*, Jean-Michel Raimond.
- [4] *Relativité restreinte, bases et applications (3^e édition)*, C. Semay et B. Silvestre-Brac, Dunod (2016).

-
- On s'intéresse ici à la cinématique = description du mouvement sans se préoccuper des causes.
 - Jusqu'ici, description par la mécanique newtonienne, qu'on appelle désormais "classique" par opposition à la mécanique relativiste. Celle-ci a été développée par Einstein en 1905 pour dépasser un certain nombre de problèmes fondamentaux non résolus par la mécanique newtonienne, qui va apparaître comme une approximation de la relativité restreinte aux faibles vitesses.

Commençons par expliquer pourquoi la relativité restreinte est nécessaire, et comment elle se construit.

I – Fondements de la relativité restreinte

1) Insuffisances de la mécanique classique

Introduire, ici et pour toute la suite, deux référentiels galiléens \mathcal{R} et \mathcal{R}' , où \mathcal{R}' se déplace à $\vec{V} = V\vec{e}_x$ par rapport à \mathcal{R} .

[1] p 215 Maxwell dans chaque référentiel prévoit c comme vitesse des ondes électromagnétiques :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - c^2 \Delta \vec{E} = \vec{0}$$

Hypothèse pour sauver la transformation de Galilée ($\vec{v} = \vec{v}' + \vec{V}$) : les équations de Maxwell ne sont valables que dans "l'éther".

[1] p 216 Slide : expérience de Michelson et Morley¹.

[2] p 12

Bon, l'éther ça marche pas. Plutôt que de remettre en cause Maxwell, Einstein propose des postulats pour refonder la mécanique newtonienne.

2) Les postulats d'Einstein

- [1] p 219 Postulats historiques (le premier est fondamental, les autres sont plus historiques et pratiques) :
- Principe de relativité : les lois physiques sont invariantes (= mêmes expressions) par changement de référentiel galiléen.
 - Invariance de c
 - Compatibilité avec la mécanique classique pour $v \ll c$

Comment rendre compatible l'invariance de c avec les changements de référentiel galiléen? _____

3) Nécessité de la relativité du temps

- [4] p 16
- Horloge à photons avec seulement le calcul du temps de parcours par Pythagore.
 - Nécessité d'un temps $t' \neq t$
- Slide : facteur de Lorentz γ .

On a intuité une première transformation entre référentiels, grâce à l'étude du parcours de la lumière. Voyons maintenant comment écrire généralement les transformations entre référentiels, qui prennent en compte la non-universalité du temps.

1. Comme expliqué dans [1], le résultat nul de l'expérience de Michelson et Morley ne constitue pas une base expérimentale suffisante de la relativité restreinte.

II – Changement de référentiel

1) Transformation de Lorentz

[4] p 22

Définition d'événement.

[1] p 221

On va utiliser, c étant constante, les coordonnées (ct, x, y, z) . Transformation de Lorentz¹.

$$\begin{cases} x' = \gamma(x - \beta ct) \\ y' = y \\ z' = z \\ ct' = \gamma(ct - \beta x) \end{cases} ; \begin{cases} x = \gamma(x' + \beta ct') \\ y = y' \\ z = z' \\ ct = \gamma(ct' + \beta x') \end{cases}$$

Lorentz inverse : V devient $-V$.

Limite $V/c \rightarrow 0$: on retrouve la transformation de Galilée.

2) Effets sur les mesures

[1] p 236

Dilatation des durées On en a déjà eu un aperçu avec l'horloge à photons. Définition d'une horloge fixe dans \mathcal{R}' .

Événements = "ticks", séparés par $\Delta t' \equiv \Delta\tau$ ("durée propre") et $\Delta x' = 0$. Dans \mathcal{R} ,

$$\Delta t = \gamma \Delta t' = \gamma \Delta\tau > \Delta\tau$$

[1] p 245

Contraction des longueurs Définition de la longueur propre L_0 . Mesure de longueur dans $\mathcal{R} \Rightarrow$

$\Delta t = 0$, alors :

$$L = \Delta x = \frac{L_0}{\gamma} < L_0$$

Pourquoi c'est pas symétrique?

On peut être surpris, alors qu'à chaque fois c'est \mathcal{R}' qui bouge, que les deux résultats ne soient pas identiques. En effet un calcul rapide (qui consisterait à dire : on veut longueur et durée propres dans \mathcal{R}' donc on impose respectivement $\Delta t' = 0$ puis $\Delta x' = 0$) ferait trouver successivement dilatation des longueurs et des durées. En fait les deux sont reliés et doivent bien être "opposés", cf. [3] p 94.

Important : la longueur propre n'est **pas** un invariant relativiste, contrairement à la *distance propre* :

$$ds^2 = dl^2$$

(mesurée pour $dt = 0$)

Mais cette longueur propre est comme l'énergie de masse, c'est une propriété du corps que l'on a de manière univoque dans le référentiel où elle est au repos. Pas besoin d'avoir $\Delta t' = 0$ pour la mesurer : si on veut mesurer la largeur d'un objet immobile, nul besoin de poser instantanément sa règle pile sur l'objet!

La durée propre n'est pas une propriété intrinsèque, c'est une distance invariante entre deux événements :

$$ds^2 = -c^2 d\tau^2$$

(puisque $d\vec{r} = \vec{0}$)

Attention à ne pas chercher à relier les ds^2 , le premier correspond à un intervalle de genre espace, le second de genre temps.

Lors d'une transformation de Galilée, les distances et durées sont conservées. Or dans cette nouvelle théorie, on semble n'avoir plus aucun invariant. Comment peut-on alors assurer la causalité entre deux événements?...

1. Je préfère l'écrire pour des variations $\Delta x, c\Delta t$ etc. mais ici le message est vraiment "transformation des coordonnées d'un événement". Cela impose donc qu'à $t = t' = 0, \vec{r} = \vec{r}' = \vec{0}$

III – Relativité restreinte et causalité

1) Classification des événements

Intervalle. Démonstration de son invariance. On choisit la convention :

$$\Delta s^2 = -c^2(t_2 - t_1)^2 + (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2$$

Intervalles de genre temps ($\Delta s^2 < 0$), espace ($\Delta s^2 > 0$) et lumière ($\Delta s^2 = 0$).

[1] p 225 Causalité préservée pour un intervalle de genre temps! *Si pas le temps, laisser la preuve que $\Delta t'$ du même signe Δt en "exercice".*

* Remarque : pour deux événements séparés par un intervalle de genre temps, il existe un référentiel tel que ces deux événements aient lieu au même endroit. De même, pour deux événements séparés par un intervalle de genre espace, on peut trouver un référentiel tel qu'ils aient lieu au même moment.

[3] p 92

2) Diagrammes d'espace-temps

[4] p 37

- Si pas de variation en y ou z , tracé d'un *cône de lumière*.
- Placer le passé, le futur et l'ailleurs. * L'invariance de l'intervalle assure que les transformations de Lorentz maintiennent dans ces différentes zones.
- Ligne d'univers d'un observateur. Un événement dans l'ailleurs peut rentrer dans le passé au bout d'un certain temps.

Autres manifestations relativistes en cinématique : nouvelle loi de composition des vitesses, effet Doppler...

Ouverture : il faut maintenant adapter cette relativité à la dynamique! _____

7 Dynamique relativiste †

Rapports de jury

Des illustrations de physique moderne et/ou des situations réelles devraient être décrites et analysées. La leçon doit souligner l'intérêt du formalisme quadrivectoriel. L'étude des collisions peut bien évidemment entrer dans le cadre de cette leçon. Ne pas oublier que les lois de conservation sont également un outil de découverte de particules nouvelles, indétectables directement.

Niveau L3

Prérequis cinématique relativiste, mécanique classique, mouvement de particules chargées

Références

- [1] *Mécanique 1* (3e édition), Bertin, Faroux, Renault, Dunod (1984).
- [2] *Théorie des champs*, Landau et Lifchitz.
- [3] *Relativité restreinte et électromagnétisme*, Jean-Michel Raimond.

Mécanique classique : loi de Newton + transformation de Galilée, le PFD s'écrit de la même façon dans tous les référentiels galiléens. Avec la transformation de Lorentz, cela ne tient plus ! Il faut donc déterminer les lois de la dynamique relativiste, que l'on souhaite invariantes vis-à-vis d'une transformation de Lorentz (**principe de relativité**). De plus il faudra que ces lois redonnent, aux faibles vitesses, les lois de la mécanique classique.

I – Formalisme quadrivectoriel

Idée : en relativité \vec{r} et t sont couplés \implies description 4D!

1) Espace-temps de Minkowski

On rappelle quelques résultats de cinématique relativiste pour fixer les notations :
— transformation de Lorentz (sous forme matricielle)

$$\begin{pmatrix} ct' \\ x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma & -\gamma\beta & 0 & 0 \\ -\gamma\beta & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} ct \\ x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

— invariance de l'intervalle, temps propre $ds^2 = -c^2 d\tau^2$

[1] p 230 On introduit le *quadrivecteur position* $\tilde{x} = x^\mu = (ct, x, y, z)$. Notion générale de quadrivecteur et
[2] § 6 pseudo-norme. *Faire sentir que c'est une quantité 'intrinsèque', de même qu'un vecteur tridimensionnel en espace euclidien.* **Notation** : $\tilde{A} = (A^0, A^1, A^2, A^3)$ où l'on notera parfois A^μ plutôt que \tilde{A} (identification composantes vecteur).

Remarque : ds^2 est la pseudo-norme de dx^μ .

Produit scalaire de deux quadrivecteurs, invariance (admise, assez intuitive en voyant la transformation de Lorentz comme une rotation dans l'espace de Minkowski).

2) Quadrivecteur vitesse, énergie-impulsion

On dérive le quadrivecteur position par rapport au temps propre (invariant relativiste). (*Attention [2] § 7, convention de 4-vitesse sans dimension, c'est pourri*)

Expression des coordonnées¹

$$u^\mu = \frac{dx^\mu}{d\tau} = (\gamma c, \gamma \vec{v})$$

[1] p 255-258 Norme $\tilde{u}^2 = u^\mu u_\mu = -c^2$.

C'est bien joli tout ça, mais on veut faire de la *dynamique*.

1. On utilise $-c^2 d\tau^2 = -c^2 dt^2 (1 - \vec{v}^2/c^2) \implies dt/d\tau = \gamma$.

Pour une particule libre, quadrivecteur énergie-impulsion $p^\mu = mu^\mu$. Terme spatial $\vec{p} = \gamma m \vec{v}$, terme temporel $p^0 = \frac{E}{c}$ où $E = \gamma mc^2$ que l'on identifie aux faibles vitesses. Définition de l'énergie cinétique $E_c = E(v^2) - E(0)$. Mentionner que l'identification rigoureuse énergie-impulsion vient de la construction en formalisme lagrangien.

Pseudo-norme, relation ultra importante $E^2 = \vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4$.

[1] p 258

Cas du photon. Arriver à $p^\mu = \left(\frac{h\nu}{c}, \frac{h\nu}{c} \vec{n}\right)$.

Sur la 4-impulsion "généralisée", et pourquoi c'est bien un quadrivecteur. Dans le cas général (pas une particule libre), la bonne manière de définir la 4-impulsion est d'utiliser le formalisme Lagrangien. Ce qui explique que l'on obtient bien un quadrivecteur est la définition $p_\mu = -\frac{\partial S}{\partial x^\mu}$ où l'on a dérivé par rapport aux coordonnées du point d'arrivée. S étant un scalaire de Lorentz, on a par construction un quadrivecteur.

Références : [2] § 9; [3] § 1.6 (pour les formules classiques) et § 3.2 (pour la dynamique relativiste).

3) Lois de conservation. Effet Compton

Conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement reliées aux invariances de l'espace-temps, qui existent toujours en relativité. Le formalisme quadrivectoriel fournit naturellement ces lois de conservations via :

$$(1) + (2) \rightarrow (3) + (4) \iff p_1^\mu + p_2^\mu = p_3^\mu + p_4^\mu$$

[1] p 280

Effet Compton.

Ce formalisme quadrivectoriel, avec ses "bonnes" lois de transformation associées, va nous permettre d'écrire les lois de la dynamique relativiste.

II – Lois de la dynamique relativiste

1) Principe fondamental de la dynamique

Idee : on veut une loi qui soit la même dans tous les référentiels galiléens, donc avec des objets qui se transforment de la même façon sous Lorentz (en bref, une équation covariante. On utilise encore la méthode de la dérivation par rapport au temps propre :

$$m \frac{du^\mu}{d\tau} = f^\mu$$

où f^μ est la quadri-force.

2) Propriétés de la 4-force

$u^\mu u_\mu = -c^2$ impose la relation $\vec{u} \cdot \vec{f} = 0$, qui est une "contrainte" sur la 4-force (de même qu'en classique le TEC se déduit du PFD, on n'a pas comme par magie une quatrième équation juste parce qu'on est en relativité).

PFD spatial. On se ramène au vecteur tridimensionnel ordinaire $\vec{f} = \frac{d\vec{p}}{dt}$, la différence étant que dans le cas relativiste $\vec{p} = \gamma m \vec{v}$. Justification? On peut utiliser la force de Lorentz qui est par essence relativiste, mais ça demande de déterminer les lois de transformation des champs. Remarque : accélération et force ne sont plus forcément alignées : $m\gamma^2 \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{f} - \gamma \dot{\gamma} m \vec{v}$.

[1] p 263

On en déduit les composantes de la 4-force¹,

$$f^\mu = \left(\frac{\gamma}{c} \vec{f} \cdot \vec{v}, \gamma \vec{f}\right)$$

Théorème de l'énergie cinétique. La composante 0 du PFD peut se réécrire $\frac{dE_c}{dt} = \vec{f} \cdot \vec{v} = \mathcal{P}(\vec{f})$.

1. Remettre une couche sur le fait que f^μ donc $\gamma \vec{f}$ se transforme bien, pas \vec{f} , c'est tout l'intérêt du formalisme quadrivectoriel.

Quel référentiel? L'apparition de γ dans ces formules pourrait faire croire qu'on change de référentiel (typiquement avec le référentiel où la particule est au repos). Mais ce référentiel n'est pas nécessairement galiléen, puisque la particule peut être accélérée...!

Il n'en est rien. Le seul référentiel ici est celui du laboratoire, *galiléen*, dans lequel on repère des événements (les positions de la particule au cours du temps). La bonne manière de les repérer est, comme indiqué précédemment, en utilisant le temps propre défini de manière univoque dans ce référentiel. Le γ qui apparaît dans les formules est simplement $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$, mais ce n'est pas un γ associé à une transformation de Lorentz! On l'appelle γ parce qu'il a la même expression. En quelque sorte, ce serait le γ qui apparaîtrait dans une transformation de Lorentz vers le référentiel \mathcal{R}_t se déplaçant à la vitesse constante $\vec{V} = \vec{v}(t)$. C'est un référentiel galiléen, dans lequel la particule n'est au repos qu'à l'instant t , pas forcément aux autres!

Principe de l'action et de la réaction. Les forces se transformant suivant Lorentz (expressions compliquées), cela aboutit à : $\vec{f}_1 = -\vec{f}_2$ dans un référentiel n'implique par $\vec{f}'_1 = -\vec{f}'_2$ dans un autre. **Référence :** [1] p 265.

Et le moment cinétique? L'équivalent du moment cinétique classique $\vec{L} = m\vec{r} \wedge \vec{v}$ devient un tenseur antisymétrique $L^{\mu\nu} = m(x^\mu u^\nu - x^\nu u^\mu)$. Les composantes spatiales coïncident avec le moment cinétique \vec{L} (par exemple $L^{23} = L_x$, $L^{13} = -L_y$ et $L^{12} = L_z$), et les composantes 0 correspondent peu ou prou au déplacement du centre d'inertie. **Référence :** [2] § 14.

III – Application : mouvement dans un champ électromagnétique

1) Accélération par une différence de potentiel

Slide : expérience de Bertozzi.

[1] p 286 Rappel du traitement en mécanique newtonienne. Traitement relativiste. Obtenir les expressions (pour coller à l'article de Bertozzi) :

$$\left(\frac{v}{c}\right)_{\text{cl}}^2 = 2 \frac{eU}{mc^2} \quad ; \quad \left(\frac{v}{c}\right)_{\text{rel}}^2 = 1 - \left[\frac{1}{1 + \frac{eU}{mc^2}} \right]^2$$

Résultats expérimentaux. Preuve de l'existence d'une vitesse limite pour les particules.

[1] p 287 * Mouvement dans \vec{E} uniforme et constant¹. Intégration du PFD. Mentionner que si $v_y \neq 0$, on obtient une chaînette et non une parabole ([2] § 20).

2) * Champ magnétique uniforme constant

[1] p 288 Mouvement dans \vec{B} (tout pareil que classique, à γ près) : norme de la vitesse constante (composante 0 du PFD), puis équation spatiale.

Application au synchrotron... LHC!

Formulation covariante des lois de la dynamique, qui permet d'explorer la physique des hautes énergies. On a introduit dans cette leçon tous les outils nécessaires : mouvement dans un champ (\vec{E}, \vec{B}) , collisions entre particules. On peut ainsi découvrir, dans des accélérateurs comme le LHC, de nouvelles particules (ou plutôt vérifier qu'on trouve les particules prédites par la théorie) : quark top, boson de Higgs, etc.

1. Inutile car au fond redondant avec la partie précédente. Néanmoins cela permet de montrer comment concrètement on résout un problème avec le PFD relativiste.

8 Notion de viscosité d'un fluide. Écoulements visqueux.

Niveau CPGE

Prérequis cinématique des fluides, hydrostatique, diffusion

Références

- [1] *Tout-en-un Physique PC-PSI* (ancien programme), Dunod.
- [2] *Tout-en-un Physique PC | PC* 4^e édition*, Dunod (2016).
- [3] *Hydrodynamique physique 3^e édition*, Guyon, Hulin, Petit.
- [4] *Notes de cours sur les fluides*, Marc Rabaud, Préparation à l'agrégation de physique.
- [5] *Physique Spé : PC*, PC*, Stéphane Olivier, Hubert Gié et Jean-Pierre Sarmant, Tec & Doc, 2000.

Variations de ρ , PFD et équation de Navier-Stokes

Lorsqu'on ne fait aucune hypothèse d'incompressibilité, on pourrait a priori être surpris de la forme finale de l'équation de Navier-Stokes :

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right] = \vec{f}_{\text{volumiques}}$$

On aurait envie de "mettre ρ dans la dérivée", pour tenir compte de la variation de masse, de même que le PFD s'écrit

$$\frac{d(m\vec{v})}{dt} = \vec{F}$$

où l'on prend en compte une éventuelle variation $m(t)$. Pourtant, l'application du théorème du transport de Reynolds à la quantité de mouvement donne bien l'équation de Navier-Stokes telle qu'écrite ci-dessus, et ce grâce à l'équation de conservation de la masse, qui fait joliment disparaître une somme de deux termes. C'est là le point crucial : **la masse se conserve!** Voilà pourquoi on peut démontrer l'équation (NS) en appliquant le PFD à une particule fluide *de masse constante* $\rho d\tau$, sans trop réfléchir.

Avis perso : je n'aime pas trop la démo "PFD", qui reste douteuse (notamment avec ce $d\tau$), mais il faut bien comprendre que la conservation de la masse explique in fine pourquoi " ρ est devant les dérivées".

Vidéo Youtube : <https://youtu.be/pqWwHxn6LNo> autour de 4 :00

- Le déplacement de la plaque entraîne celui du fluide.
- Il y a donc une contrainte tangentielle entre les couches de fluide.

La description des forces associées à cet entraînement des couches de fluide va permettre d'établir les équations du mouvement d'un fluide.

I – Notion de viscosité

1) Forces de viscosité

[1] p 398, [2] p 298

Suivre la présentation de [1], arriver finalement à, pour un écoulement $\vec{v}(M, t) = v_x(y, t) \vec{u}_x$:

$$\vec{dF} = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y} dS \vec{u}_x$$

Cette expression est valable pour un *fluide newtonien incompressible* (cf. [4] p 18 et p 16 pour la définition rigoureuse de fluide newtonien).

[2] p 300 ODG et unité de η , la viscosité dynamique.

Densité volumique des forces de viscosité ([2] p 301), on admet la généralité pour tout écoulement incompressible d'un fluide newtonien (ça ne fait pas de mal de le répéter).

Cette description en termes de forces va permettre d'éclaircir le mécanisme de la vidéo introductive : il y a un transfert de quantité de mouvement de couche en couche, il s'agit donc d'un transfert *diffusif* comme on va le montrer.

2) Diffusion de quantité de mouvement

[2] p 302 Arriver à l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial p_x}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 p_x}{\partial y^2}$$

* Parler de la densité de courant de quantité de mouvement $j_{p_x} = -\nu \frac{\partial p_x}{\partial y}$. Viscosité cinématique. Étude de la diffusion en prérequis : on s'attend donc à $\delta \sim \sqrt{\nu t}$, couche sur laquelle la quantité de mouvement a diffusé.

Revoir le modèle microscopique de la viscosité [5] p 427.

Maintenant que l'on a décrit la viscosité, comment établir les lois de la dynamique des fluides visqueux? _____

II – Dynamique des fluides visqueux

1) Équation de Navier-Stokes

[2] p 305 Démonstration avec PFD appliqué à une particule fluide, rappeler que ce n'est valable pour l'écoulement incompressible d'un fluide newtonien.

Équation locale non linéaire, d'ordre 1 en temps et 2 en espace, impossible à résoudre dans le cas général.

Une équation aux dérivées partielles doit toujours être associée à des conditions aux limites.

[2] p 311

Conditions aux limites :

[4] p 25

- cinématiques : impénétrabilité, égalité des vitesses tangentielles
- dynamiques : mentionner qu'on applique le PFD à un élément de masse à l'interface, son volume tend vers zéro donc les contraintes doivent être continues

Slide : conditions aux limites.

Comme on l'a dit, cette équation est compliquée. Comme toujours en physique, on cherche à identifier les termes dominants. Notamment ici, on va chercher à déterminer le mode de transport dominant de la quantité de mouvement : convection ou diffusion? _____

2) Nombre de Reynolds

Introduction comme rapport des termes convectif et diffusif :

$$Re = \frac{UL}{\nu}$$

Mentionner rapidement l'interprétation via les temps typiques ([1] p 407, [3] p 74) (important pour le cas des écoulements parallèles).

ODG. Écoulement laminaire, turbulent ([4] p 23). *Slide* : écoulement derrière un cylindre ([3] p 82).

Maintenant qu'on a tous les outils pour étudier les écoulements, en avant! _____

III – Étude d'écoulements visqueux

Commençons en revenant à la vidéo initiale : traitons l'écoulement correspondant, nommé "écoulement de Couette". _____

1) Écoulement de Couette

[4] p 30
~ [2] p 350

Couette plan, intégration de Navier-Stokes. Bien dire que c'est un écoulement parallèle, c'est pour cela que le terme convectif est nul même si le nombre de Reynolds n'est pas forcément faible (d'où l'importance de l'interprétation en termes de temps caractéristiques).

Viscosimètre de Couette (soit on admet l'expression de la vitesse en cylindrique, soit on la démontre vite fait). *C'est important de parler d'un viscosimètre!*

Autre cas où on le terme convectif sera nul : s'il est négligeable, donc $Re \ll 1$. _____

2) Limite des faibles nombres de Reynolds

[4] p 34 Équation de Stokes (écoulement stationnaire à très faible nombre de Reynolds).

[4] p 40 Propriété de réversibilité cinématique.

[3] p 424 *Vidéos Youtube :*

— réversibilité dans un dispositif de Couette <https://youtu.be/QcBpDVzBPMk>
ou bien https://youtu.be/p08_K1TKP50

— nage : première vidéo ou bien <https://youtu.be/2kkfHj3LHeE>
et https://youtu.be/s_5ygWhcxKk

Mentionner qu'on peut calculer la solution de l'écoulement autour de la sphère et calculer les contraintes correspondantes, c'est comme cela que l'on obtient la fameuse "force de Stokes" $-6\pi\eta R\vec{v}$.

Cette force exercée par un fluide visqueux, opposée à la vitesse de déplacement de l'objet, est la force de traînée. Terminons par quelques considérations sur cette force, en utilisant l'analyse dimensionnelle.

3) Force de traînée

Suivre [2] p 315.

— Analyse dimensionnelle, coefficient de traînée.

— *Slide* : tracé en fonction de Re .

— Limite des faibles nombres de Reynolds, on retrouve la force de Stokes ([2] p 317).

— * Grands nombres de Reynolds.

Ouverture : autre écoulement parallèle classique (Poiseuille) + description des fluides non newtoniens, avec des effets surprenants ([4] p 41 et suivantes).

9 Modèle de l'écoulement parfait d'un fluide

Niveau CPGE

Prérequis statique et cinématique des fluides, dynamique des fluides visqueux

Références

- [1] *Tout-en-un Physique PC-PSI* (ancien programme), Dunod.
- [2] *Tout-en-un Physique PC | PC* 4^e édition*, Dunod (2016).
- [3] *Hydrodynamique physique 3^e édition*, Guyon, Hulin, Petit.
- [4] *Notes de cours sur les fluides*, Marc Rabaud, Préparation à l'agrégation de physique.
- [5] *Physique Spé : PC*, PC*, Stéphane Olivier, Hubert Gié et Jean-Pierre Sarmant, Tec & Doc, 2000.

On a vu l'équation de Navier-Stokes, qui est très compliquée à résoudre. Dans cette leçon, on va se placer dans un modèle particulier qui permet de grandement simplifier le système : on passe à une équation d'ordre 1 en espace, et on va obtenir une loi de conservation! _____

I – Description d'un écoulement parfait

[1] p 411, [2] p 311 Modèle de l'écoulement parfait : tous les phénomènes diffusifs, en particulier la viscosité sont négligeable.

1) Équation d'Euler

Équation d'Euler : reprendre la "démonstration" de [2] p 305, mais sans force de viscosité. *On ne part pas directement de Navier-Stokes pour la raison suivante. Cette équation est valable même si l'écoulement est compressible, puisqu'on néglige la viscosité sans avoir gardé une forme particulière de la force de viscosité.*

* Mentionner le *fluide* parfait (Hélium 4 superfluide, [3] p 367).

[1] p 411 Écoulement *isentropique*.

Quelles sont les conditions de validité de cette approximation d'écoulement parfait? Dans tous les cas, il faut donner les conditions aux limites associées à cette équation. C'est précisément grâce à cela qu'on va pouvoir faire un lien entre fluides visqueux et écoulement parfait. _____

2) Validité et couche limite

Slide : Conditions aux limites de l'écoulement.

La viscosité correspond aux contraintes tangentielles et aux forts gradients : elle joue un rôle prépondérant dans les zones d'obstacles. Notion de couche limite, pour recoller la condition aux limites. Estimation de la taille. ODG bien choisi.

[1] p 412
[2] p 310

$$\delta = \frac{L}{\sqrt{Re}}$$

⇒ description par le modèle de l'écoulement parfait sauf dans des zones localisées.

Dans le cadre de ce modèle d'écoulement parfait (qu'on appliquera donc loin des parois), il n'y a pas de dissipation. On a donc envie d'écrire une loi de conservation (intégrale première du mouvement), dont on connaît toute l'utilité en mécanique. Dans ce cas, c'est ce qu'on appelle la relation de Bernoulli. _____

II – Relation de Bernoulli

1) Démonstration

Deuxième écriture de l'équation d'Euler pour un écoulement **parfait, stationnaire, incompressible et homogène**¹ dans le champ de pesanteur uniforme dans un référentiel galiléen.

[2] p 370 Relation de Bernoulli, puis cas particulier irrotationnel. La "charge" $C = \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} + gz = \text{cste}$ est
[4] p 51

1. Attention, "la relation de Bernoulli pour des écoulements compressibles ou instationnaires [...] est hors-programme"

constante sur une ligne de courant, ou dans toute la zone où l'écoulement est parfait si écoulement irrotationnel.

Revoir les généralisations [4] p 52.

2) * Interprétation énergétique

Selon le temps :

- Raisonnement sur les dimensions, juste admettre que la relation de Bernoulli exprime la conservation de l'énergie.
- Démonstration [1] p 495, on peut soit montrer que $\mathcal{P}_{\text{int}} = 0$ ou l'admettre¹ et retrouver Bernoulli.

Cette relation est extrêmement utile en pratique : dans les situations où le modèle de l'écoulement parfait s'applique, elle permet par exemple de déterminer une vitesse inconnue connaissant les pressions, sans détails supplémentaires sur l'écoulement.

III – Applications à l'aéronautique

1) Tube de Pitot

Calcul de [2] p 376 et [3] p 205.

- * Rappel de [3] p 204 concernant les écoulements unidirectionnels et la pression hydrostatique.
- Application de Bernoulli en vérifiant les hypothèses

$$\Delta p = \rho \frac{U^2}{2}$$

- *Slide* : schéma du dispositif

Dispositif encore très utilisé dans les avions, cf. crash Paris-Rio.

Tube de Pitot [Poly TP Fluide + Physique expérimentale]

- Avoir une belle droite pour retrouver Bernoulli.
- Si ρ_{air} n'est pas le bon, ne pas en parler.

Remarque : concernant l'effet Venturi, la viscosité joue en fait un rôle essentiel, cf. [3] p 207. Voilà pourquoi on a décidé de ne pas en parler dans cette leçon, déjà suffisamment longue.

Toujours dans l'aéronautique, le modèle d'écoulement parfait permet d'expliquer la portance des ailes!

2) Force de portance. Paradoxe de d'Alembert.

Calcul très simple et rapide de [4] p 59. Pour un calcul plus complet, consulter [5] p 460. Mentionner justement qu'un vrai traitement utiliserait une résolution à l'aide du potentiel des vitesses.

Schéma *au tableau* pour que ce soit bien clair.

[4] p 60

Paradoxe de d'Alembert.

En réalité la traînée est contenue dans la couche limite!

Ouverture : traitement des écoulements compliqués à l'aide du potentiel des vitesses, c'est compliqué mais c'est beau.

1. Programme officiel : "Exploiter la nullité (admise) de la puissance des forces intérieures dans un écoulement parfait et incompressible."

10 Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides

Niveau Licence

Prérequis Thermodynamique, mécanique, ondes

Références

- [1] *Physique tout-en-un PC | PC**, Dunod (4^e édition).
- [2] *Hydrodynamique physique*, E. Guyon, J-P. Hulin, L. Petit (2^e édition).
- [3] *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart, David Quéré.
- [4] *Instabilités hydrodynamiques*, François Charru, collection "Savoirs Actuels", EDP Sciences.
- [5] A. Marchand *et al.*, "Why is surface tension a force parallel to the interface?", *American Journal of Physics* 79, 999 (2011). arXiv 1211.3854
- [6] *Thermodynamique*, Diu, Guthmann, Lederer, Roulet.

I – Tension superficielle

1) Définition

Définition avec énergie de surface, travail (réversible) reçu. Conséquence : minimisation de la surface (*Slide* avec jolies images + **Films de savon – Expérience**).

Cette minimisation n'est pas forcément un facteur de "stabilité" : instabilité de Rayleigh-Plateau [4] p 66.

Facteurs influençant la tension de surface : surfactants, température (effet Marangoni).

2) Origine microscopique

[1] p 327 Origine microscopique, ODG (pour l'eau : liaisons hydrogène, pour le mercure : liaisons métalliques)

3) Force de tension superficielle

- [2] §1.4.1 Force *dans le plan de l'interface*,. Discussion sur les unités ($J.m^{-2}$ ou $N.m^{-1}$) introduite par l'exemple
[3] §1.1.2 du film d'eau savonneuse (pour une vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=0ymdZH1546w>).
Interprétation du travail avec la force ([1] p 326).
Slide remarque sur le caractère tangentiel de la force [5].

La tension superficielle va ainsi jouer un rôle a priori déterminant lorsqu'on sera amené à considérer des interfaces entre différents fluides (ou avec des solides). Étudions donc désormais des situations d'équilibre d'interfaces, ce qui nous fournira d'ailleurs une méthode pour mesurer la tension de surface.

II – Équilibre d'interfaces

1) Loi de Laplace

Démonstration pour une goutte sphérique (travaux virtuels [2] §1.4.2? forces [1] p 328? potentiel thermodynamique [6] p 210?)

Expression générale avec différents rayons de courbure.

Générateur à bulles et loi de Laplace

- Faire avaler la petite bulle par la grande bulle.
- Projeter l'image sur un écran, mesurer le rayon et la pression, en déduire sur une mesure γ .

Explication du mécanisme de l'instabilité de Rayleigh-Plateau (*Slide*).

2) Mouillage : loi de Young-Dupré

[3] §1.2 Démonstration de la loi de Young-Dupré par méthode énergétique. Mouillage partiel/total/nul. Remarque sur la démonstration par projection des forces sur la ligne triple; composante verticale → élastocapillarité.

Évoquer les *méthodes de mesure* de γ : par exemple via l'angle de contact, méthodes d'arrachement, etc.

Jusqu'à présent on n'a considéré que des situations où la tension de surface intervenait seule, néanmoins un fluide est aussi soumis à des forces de volume, comme par exemple la gravité. La forme ou la dynamique des interfaces va ainsi directement dépendre de la compétition (ou de l'alliance) entre capillarité et autres forces.

Slide : déformation de gouttes sous l'effet de la gravité. _____

III – Forces de surface, forces en volume

1) Longueur capillaire

[1] p 331, Estimation des différentes pressions intervenant sur une goutte en forme de calotte sphérique posée sur une surface plane.

[2] p 57 Nombre de Bond, longueur capillaire.

2) * Ascension capillaire

[1] p 329,
[2] p 61

Loi de Jurin.

Loi de Jurin avec capillaires et éthanol

Le montrer juste qualitativement (plus c'est fin, plus ça monte). On pourrait en déduire γ .

3) Instabilité de Rayleigh-Taylor

([4] p 53) mais surtout [2] p 68 (§ 1.4.4)

Analyse dimensionnelle, paramètre sans dimension kl_c ou L/l_c avec $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}}$.

[4] p 55 Temps de croissance de l'instabilité : temps capillaire $\tau_c = \sqrt{\frac{l_c}{g}}$.

Ouverture : ondes de surface, élastocapillarité. _____

Calculs via les potentiels thermodynamiques

Lire avec attention le Supplément E de [6], qui discute les potentiels thermodynamiques adaptés à la situation.

La minimisation de l'enthalpie externe conduit simultanément à l'expression de la pression de Laplace et de la relation de Young-Dupré.

11 Gaz réels, gaz parfait †

Niveau Licence (2e année)

Prérequis mécanique classique, thermodynamique classique (principes, fonctions thermos).

Références

- [1] *Thermodynamique*, Diu, Guthmann, Lederer, Roulet.
- [2] *Thermodynamique classique*, Patrick Puzo.
https://users.la1.in2p3.fr/puzo/thermo/cours_thermo.pdf
- [3] *Physique statistique*, Diu, Guthmann, Lederer, Roulet.
- [4] *Thermodynamique*, BFR.
- [5] *Physique tout-en-un PCSI 5^e édition*, Dunod, 2016.

[2] p 48 Au XVIIe / XVIIIe siècle, les scientifiques remarquent que les grandeurs qui décrivent les gaz (pression, température, volume) semblent respecter des lois. *Slides*

Ce comportement correspond au *modèle du gaz parfait*, que l'on va s'attacher à décrire microscopiquement afin de considérer sa validité et son universalité. Nous verrons ensuite comment les gaz réels doivent être décrits par des lois qui dépassent ce modèle.

I – Le modèle du gaz parfait

1) Définition. Domaine de validité

[4] p 57 *Slide* : diagramme d'Amagat, validité du gaz parfait aux faibles pressions.

Déf 1 Un gaz parfait vérifie l'équation d'état $PV = nRT$.

Condition de validité : a priori, gaz dilués.

À un gaz réel on associe un gaz parfait constitué des mêmes molécules, *sans interactions*.

Ce modèle de gaz parfait = gaz sans interactions appelle à une modélisation microscopique.

2) Pression cinétique. Équation d'état

[3] p 47 **Déf 2** : ensemble de particules dont l'énergie potentielle d'interaction est négligeable devant l'énergie cinétique globale :

- sphères dures quasi-ponctuelles, masse m
- seules interactions : chocs élastiques

[5] p 829 *Remarque* : il y a aussi une condition de description par la mécanique classique, cf. [3] p 48.

Calcul de la pression cinétique (modèle tridimensionnel pour simplifier)^{1,2} : $P = \frac{1}{3}mn^*u^2$.

Absence d'interactions, donc $U = \langle E_C \rangle = N \times \frac{1}{2}mu^2 \equiv \frac{3}{2}Nk_B T$ (théorème d'équipartition, admis).
Cela revient à donner une "définition cinétique de la température".

On en déduit l'équation d'état $PV = Nk_B T = nRT$.

Relation fondamentale et équation d'état

[1] p 237

Remarquons que l'équation d'état ne décrit pas *complètement* un gaz (parfait ou non), contrairement à une relation comme par exemple $F(T, V, n)$. Il reste une liberté, par exemple sur la capacité thermique (ce qui est rassurant, cf. gaz monoatomiques et diatomiques).

* Mentionner que la "bonne méthode" consiste à déterminer une loi de distribution de vitesses (homogène et isotrope = hypothèse de chaos moléculaires) puis à refaire les mêmes calculs; on démontre au passage l'équipartition.

On voit que $U(T) \rightarrow$ critère expérimental pour vérifier ce type de relation?

- 1. Il s'agit, bien qu'on ne le précise pas trop, d'une modélisation d'un gaz monoatomique.
- 2. On suppose des chocs élastiques sur la paroi, ce qui n'est pas forcément très réaliste. On n'a en fait pas besoin de décrire précisément ce qu'il se passe au niveau de cette paroi, cf. [3] p 355.

II – Du gaz parfait au gaz réel : détente

1) Lois de Joule

On a obtenu, pour un GP monoatomique, $U = \frac{3}{2}Nk_B T$ et $H = U + PV = \frac{5}{2}Nk_B T$.

Déf 3 Un GP est un gaz satisfaisant aux deux lois de Joule :

1. $U(T)$
2. $H(T)$

(en réalité il s'agit de U_m et H_m , grandeurs molaires, mais pour des systèmes fermés c'est pareil)

Mentionner qu'on pourrait démontrer l'équivalence avec l'équation $PV = nRT$ sans même le modèle microscopique : on a bien une "définition" des gaz parfaits.

Démonstration de l'équivalence "lois de Joule" \iff équation d'état $PV = nRT$

On part de la définition $\delta Q_{\text{rev}} = C_V dT + l dV = C_P dT + k dP$.

— Si $PV = nRT$, les équations de Maxwell appliquées à F et G deviennent :

$$l = T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = P$$
$$k = -T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = -V$$

d'où $dU = C_V dT + (l - P)dV = C_V dT$. Le théorème de Schwartz donne d'ailleurs $\left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_T = 0$. Idem pour C_P .

— Si on suppose $U(T)$ et $H(T)$, alors par exemple $dU = C_V(T)dT \implies dS = \frac{C_V}{T}dT + \frac{P}{T}dV$. Schwartz :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T} \right)_V = 0 \implies \frac{P}{T} = f(V)$$

De même $V/T = g(P)$, on secoue et on obtient $PV = \text{cste} \times T = N \times \text{cste}' \times T$ pour respecter l'extensivité. Enfin l'égalité entre température cinétique et température thermodynamique impose $\text{cste}' = k_B$.

Et dans la vraie vie? Ces lois fournissent un bon critère expérimental pour juger de la bonne description d'un gaz par un GP. Comment? Grâce aux détente! _____

2) Détente de Joule Gay-Lussac

Détente adiabatique dans le vide. Système : {gaz}, $\Delta U = W + Q = 0$ car parois rigides + vide et parois calorifugées.

Pour un gaz parfait, $\Delta T = 0$. Pour un gaz réel, très souvent $T_f < T_i$. Par exemple pour une mole de CO_2 à 20°C on trouve $\Delta T = -0,27^\circ\text{C}$ en doublant le volume.

(Traitement plus détaillé, avec les gaz réels : [2] p 128 et [1] p 271)

3) Détente de Joule-Thomson

[2] p 131

Slides : on considère le système fermé Σ^* , détente isenthalpique.

Pour un gaz parfait, $\Delta T = 0$.

Slide : diagramme des frigoristes pour N_2 .

— comportement GP aux basses pressions

— température d'inversion en-dessous de laquelle $\Delta T < 0$ et au-dessus de laquelle $\Delta T > 0$. (C'est en réalité plus compliqué, cf. [1] p 279)

On a désormais un "protocole" : donnez-moi un gaz, je lui fais subir les deux détente de Joule, j'en déduis si la description par un GP est raisonnable.

Mais comment décrire les gaz réels? _____

III – Description des gaz réels

1) Prise en compte des interactions

Message : les interactions, c'est **ça** l'ingrédient manquant dans le modèle du gaz parfait.

On a vu que les transformations $\Delta T = 0$ semblent mal prédites par le GP. Étudions donc les isothermes de gaz réels. _____

Slides : isothermes des gaz réels, en diagramme des frigoristes et de Clapeyron

— GP ok si gaz dilué et T élevée

— Clapeyron : changement d'état! Va falloir prendre en compte les interactions. . .

Au tableau : énergie d'interaction entre particules (potentiel de Lennard-Jones)¹

[1] p 274

Interprétation qualitative de la baisse de température lors de la détente de Joule Gay-Lussac.

[1] p 241

*Justification de l'approximation GP dans les conditions usuelles par $E_{\text{cin}} \ll E_{\text{pot}}$.

Comment traduire cela dans l'équation d'état? Commençons avec un modèle qui propose une équation d'état "fermée" (c'est rassurant, on aime bien). _____

2) Modèle de Van der Waals

Consulter pour la culture [3] Compléments III.C et III.G

[4] p 263

Équation d'état de van der Waals, interprétation à partir de l'énergie potentielle d'interaction.

Développement "du viriel" à partir de cette équation d'état : gaz parfait + corrections. . .

$$PV = nRT \left[1 + \underbrace{\left(b - \frac{a}{RT} \right)}_{B_2(T)} \frac{n}{V} + \dots \right]$$

3) Développement du viriel

[1] p 243

[3] p 704

Procédure plus générale, développement en puissances de la densité * ou de la pression. Slide : $B_2(T)$ pour différents gaz.

[1] p 273

* Viriel et détente de Joule Gay-Lussac. On montre que $\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U = -\frac{1}{C_V} \frac{n^2 RT^2}{V^2} B_2'(T)$.

Message : gaz idéal sans interactions, le GP. La prise en compte des interactions permet de comprendre et mieux décrire les gaz réels. Autre limitation : les statistiques quantiques! _____

1. Attraction à longue distance (énergie potentielle négative) par interactions de van der Waals; très forte répulsion entre électrons à courte distance principalement à cause du principe de Pauli.

12 Premier principe de la thermodynamique

Niveau CPGE

Prérequis transformations thermodynamiques (isochore, monotherme, etc.), énergie échangée par un système (travail, transfert thermique).

Références

- [1] *Physique Tout-en-un PCSI*, Dunod (2013).
- [2] *Thermodynamique*, Bertin, Faroux, Renault.
- [3] *Thermodynamique*, Diu et al.
- [4] *Physique MPSI-PTSI*, David Augier, Christophe More, Tec & Doc, 2013.
- [5] *Thermodynamique 1^{re} et 2^e année*, Stéphane Olivier, Hubert Gié.

Système simple : pendule oscillant dans un récipient contenant de l'air. Amortissement : E_m du système {pendule + air} n'est pas conservée... Il y a en réalité une élévation de température de l'air \Rightarrow augmentation de l'énergie cinétique microscopique.

On introduit ainsi un principe de conservation de l'énergie assez global, qui prend en compte l'échelle macroscopique comme microscopique.

Pour toute cette leçon, se renseigner sur les aspects historiques (histoire du premier principe, développement de la calorimétrie...).

I – Énergie interne et premier principe

1) Énoncé du premier principe

Des formulations du premier principe

Il y a plusieurs énoncés du premier principe, plus ou moins complets. [1] semble assez superficiel; je préfère la formulation de [4], qui établit ce principe comme un postulat d'existence d'une fonction d'état – l'énergie interne – ayant les bonnes propriétés. Cependant la construction du programme de prépa présente l'énergie interne en amont du premier principe, via l'interprétation microscopique. J'ai donc choisi l'expression suivante du premier principe, qui suppose l'énergie interne connue mais montre qu'elle a des super propriétés.

L'énergie interne est une *fonction d'état* des variables thermodynamiques, *extensive*, dont la variation au cours d'une transformation pour un système fermé est :

$$\Delta(U + E_c + E_p) = W + Q$$

où W est le travail des actions extérieures non conservatives et Q le transfert thermique échangés avec l'extérieur.

[5] p 143

Différence de statut entre la variation d'énergie interne (ne dépend que des états initial et final) et les termes d'échange (qui dépendent du chemin suivi). * Écriture du premier principe pour une évolution infinitésimale, différence entre dU et δW ou δQ ¹.

[1] p 881

Rappel sur la convention de signe des échanges d'énergie.

Pour un système au repos macroscopiquement, version utile du premier principe $\Delta U = W + Q$.

2) Cas particuliers

Rappels (notions déjà vues) :

— Pour la variation de U , capacité thermique à volume constant ([1] p 819). Cas du gaz parfait.

— Termes d'échange : travail des forces de pression $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$, transfert thermique,...

Deux exemples de transformations (uniquement travail des forces de pression, pas de variation d'énergie mécanique) :

— Évolution isochore, $W = 0$ donc $\Delta U = Q$.

[5] p 142

— Évolution isotherme d'un gaz parfait, $\Delta U = C_V \Delta T = 0$, $W = \dots = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = -Q$.

1. Cette écriture sous forme infinitésimale n'apparaît explicitement qu'en deuxième année de CPGE. Les identités thermodynamiques, elles, sont au programme de chimie de PC.

3) Exemple : évolution monobare d'un gaz parfait

D'après [1] Exo
24.7

Objectif : introduire précisément, sur cet exemple, le "protocole" de traitement d'un exercice de thermodynamique. On écrit la loi des GP au départ et à la fin, on écrit l'équilibre mécanique, on applique le premier principe.

- Question 2 (compression brutale sous la pression extérieure $P_1 = 3m_0g/s$). Préciser qu'il s'agit d'une évolution monobare.

$$(EI) \begin{cases} P_0 = \frac{m_0g}{s} \\ T_0 = T_0 \\ V_0 = hs = \frac{nRT_0}{P_0} \end{cases} ; \quad (EF) \begin{cases} P_1 = \frac{3m_0g}{s} \\ T_1 = ? \\ V_1 = h_1s = \frac{nRT_1}{P_1} \end{cases}$$

Premier principe :

$$\frac{nR}{\gamma-1}(T_1 - T_0) = -P_1(V_1 - V_0)$$

On en déduit $T_1 = \frac{3(\gamma-1)+1}{\gamma} T_0$.

- On rend ensuite brutalement les parois diathermanes : transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final.

$$(EI) \begin{cases} P_1 = \frac{3m_0g}{s} \\ T_1 = \frac{3(\gamma-1)+1}{\gamma} T_0 \\ V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} \end{cases} ; \quad (EF) \begin{cases} P_2 = P_1 \\ T_2 = T_0 \\ V_2 = \frac{nRT_0}{P_1} \end{cases}$$

Cette fois-ci l'état final est parfaitement déterminé, mais comment quantifier les échanges d'énergie? On applique le premier principe, que l'on écrit convenablement sous la forme

$$\Delta(U + PV) = Q$$

On voit apparaître naturellement, pour une évolution isobare, une fonction d'état qui semble particulièrement adaptée : $H = U + PV$, l'enthalpie. _____

II – Enthalpie et calorimétrie

1) Définitions

[1] p 886

Définition de l'enthalpie, capacité thermique à pression constante.

Cas particuliers :

- Gaz parfait
- Phase condensée incompressible et indilatable

2) Principe de la calorimétrie

Transformation adiabatique monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final, $\Delta H = 0$.

[1] p 896

Application : principe de la calorimétrie.

Expérience de calorimétrie

Mélanger deux masses d'eau de températures connues; mesurer la température finale et en déduire c_{eau} ? Ou celle du calorimètre?

III – Application : étude de changements d'états

1) Enthalpie de changement d'état

[1] p 891

Définition de l'enthalpie de changement d'état (exemple liquide/solide). Introduire sur l'exemple de glace fondante qu'on chauffe : la température ne varie pas.

En résumé : variations d'enthalpie lorsque la température change ($C_P \Delta T$) ou par changement d'état (L_V). ODG pour montrer la puissance énergétique des changements d'état.

2) Exemple en calorimétrie

Utilisation du caractère "fonction d'état" de l'enthalpie en utilisant un chemin fictif + extensivité : exemple de [1] p 897.

Ouverture : on n'a donné ici aucun critère d'évolution, alors que l'on voit d'expérience que certaines transformations vont être possibles et d'autres non. Cela mène à l'établissement d'un second principe de la thermodynamique.

Grandeurs intensives/extensives

- L'énergie interne n'est additive que pour des systèmes à *couplage faible*, ce qui correspond au cadre de la thermodynamique usuelle.
- Certaines grandeurs ne sont *ni intensives, ni extensives*. Exemple académique : une grandeur extensive à une puissance $n > 1$, ou d'autres constructions plus farfelues. De même la masse n'est pas parfaitement extensive (énergie de liaison)...
- Le caractère extensif ou intensif peut dépendre de la situation. Exemple : deux résistances en parallèle (i extensive, U intensive) ou en série (i intensive, U extensive). On pourra consulter par exemple [Redlich, O. (1970). *Intensive and extensive properties*. Journal of Chemical Education, 47(2), 154].

Premier principe et théorème de l'énergie cinétique

Théorème de l'énergie mécanique :

$$dE_c + dE_p = \delta W_{nc}$$

où δW_{nc} est le travail élémentaire de toutes les forces non conservatives appliquées au système, *y compris les forces intérieures*.

Premier principe :

$$dU + dE_c + dE_p = \delta W_{ext,nc} + \delta Q$$

→ seul le travail des forces *extérieures* non conservatives est pris en compte.

Voilà ce qu'il faut retenir, et il ne faut pas vraiment chercher à mélanger les deux expressions sous peine de mal de crâne. À noter que certains livres précisent qu'il s'agit de $E_{p,ext}$.

Pour une application intéressante en mécanique des fluides (théorème de Bernoulli), cf. *Dunod Physique PC-PSI* (ancien programme) p 495-498.

13 Évolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé

Rapports de jury

Il est intéressant de choisir un système physique dont l'évolution n'est pas intuitive. 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. Il faut bien distinguer les paramètres extérieurs dont la valeur fixée détermine le potentiel thermodynamique adapté à la recherche de l'équilibre et les variables internes dont les variations permettent au système d'atteindre l'équilibre. L'intérêt des potentiels thermodynamiques doit être dégagé sur des exemples autres que ceux dont on ne déduit que des banalités.

Niveau Licence (2^{ème} année)

Prérequis Principes de la thermodynamique, fonctions thermodynamiques (dont les identités thermodynamiques), * tension superficielle

Références

- [1] *Thermodynamique PC-PSI*, Les nouveaux Précis Bréal.
- [2] *Thermodynamique*, Diu et al.
- [3] *Physique Tout-en-un PC-PC**, Dunod (ancien programme).
- [4] *Thermodynamique 1^{re} et 2^e année*, Stéphane Olivier, Hubert Gié.

Le second principe de la thermodynamique est un principe d'évolution : les transformations thermodynamiques possibles doivent vérifier $S_c \geq 0$. L'entropie créée n'étant pas une fonction d'état, ce critère ne semble pas extrêmement pratique. On va l'adapter dans des cas particuliers, en commençant par le système le plus simple : le système isolé.

I – Introduction : système thermodynamique isolé

Rappel de la définition du système isolé : n'échange ni énergie ni matière avec l'extérieur.

1) Description d'un système thermodynamique

[1] p 38

Paramètres de contrôle, variables internes.

Exemple sur deux gaz dans deux compartiments, ensemble isolé (Application 1 de [1] p 41) :

- Paramètres de contrôle : $U = U_A + U_B$ (par application du premier principe) et $V = V_A + V_B$.
- Variables internes indépendantes : U_A et V_A par exemple.

2) Condition d'évolution et d'équilibre

Application du second principe : $\Delta S \geq 0$, équilibre si entropie maximale.

Rapide analogie entre néguentropie ($-S$) et énergie potentielle en mécanique : minimum = position d'équilibre stable.

3) Conséquence : équilibre thermique et mécanique

Application 1 de [1] p 41

- On obtient $dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right)dU_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B}\right)dV_A$;
- Si $V_A = \text{cste}$, discussion sur le sens du transfert d'énergie.
- Égalité des températures et des pressions à l'équilibre.

Tout cela est très joli, mais comment l'adapter pour des systèmes non isolés? Là encore, on aura toujours le même critère d'évolution : $S_c \geq 0$.

II – Système thermodynamique en contact avec un thermostat

1) Position du problème : évolution monotherme

[3] p 845 Système fermé en contact avec un thermostat à température T_0 . Réécriture des principes sous la forme

$$\Delta(U - T_0 S) \leq W \quad \Longleftrightarrow \quad \Delta F^* \leq W.$$

2) Fonction F^*

Fonction $F^*(T_0; S, V)$ ¹ ("énergie libre externe").

— Pour une transformation isochore sans autre travail que les forces de pression, $\Delta F^* = -T_0 S_c \leq 0$.

[3] p 845 — S'il y a échange de travail, travail maximum récupérable. Égalité pour une transformation réversible (cas pas forcément souhaitable, cf. machines thermiques).

[1] p 55

Comment le récupérer concrètement? Vraie question à se poser.

Situation encore plus courante (et plus précise) : on est aussi au contact d'un réservoir de volume (un "pressostat").

3) Évolution monotherme et monobare

Fonction $G^*(T_0, P_0; S, V)$. Là encore :

— Pour une évolution sans autre travail que les forces de pression, $\Delta G^* = -T_0 S_c \leq 0$

— Travail maximum récupérable.

[1] p 58

* Application : loi de Laplace (attention aux facteurs 2!).

[2] p 210

*Il aurait été sympathique d'étudier les échanges entre une grosse bulle et une petite bulle (avec **expérience**), cf. [3] p 860... mais il ne s'agit plus vraiment de systèmes thermodynamiques fermés (même si l'ensemble des deux est fermé).*

On s'est donné un critère d'évolution vers l'équilibre, mais qu'en est-il de cet équilibre? Est-il stable?

4) * Exemple de condition de stabilité

De même qu'en mécanique : position d'équilibre stable \Longleftrightarrow minimum (et non maximum) du potentiel thermodynamique. On peut alors traiter :

— soit [4] p 340 (montrer que $\chi_T > 0$), dans ce cas partie à présenter avant d'introduire G^* ; ou bien [2] p 196 ($C_V > 0$).

— soit [2] p 197 : montrer que $C_V > 0$ et $\chi_S > 0$.

Quoi qu'il en soit, on est dans le cadre d'une évolution sans autre travail que les forces de pression, et on écrit d'abord la différentielle dF^* ou dG^* pour avoir les conditions $T = T_0$ et éventuellement $P = P_0$.

À chaque fois, on a réécrit le second principe sous la forme de la décroissance nécessaire d'une certaine fonction : cela correspond à un outil assez général et puissant, le concept de potentiel thermodynamique.

III – Potentiels thermodynamiques et applications

1) Définition

[3] p 853 Définition générale d'un potentiel thermodynamique pour une transformation.

Slide : tableau récapitulatif pour différentes transformations (rajouter les évolutions isothermes et isobares par rapport à ce qui précède).

Quid d'un système un peu plus compliqué? → Pas de panique, on applique le second principe et on secoue le bébé.

1. Attention, l'énergie libre $F(T, V)$ ne dépend que de T et V comme le montre la différentielle $dF = -SdT - PdV$. À l'inverse $dF^* = (T - T_0)dS - PdV$, donc on note $F^*(T_0; S, V)$ sous la forme f (paramètres de contrôle; variables internes).

2) Application à un système thermomécanique

[1] p 63

Température critique, bifurcation.

Dernier exemple : un système qui peut exister sous deux phases, quelle sera sa composition d'équilibre? Là encore il s'agit de minimiser le bon potentiel thermodynamique. _____

3) * Transition de phase

[3] p 879

Exemple de la transition normal/supraconducteur? *C'est peut-être un peu bizarre de pondre ça sans faire liquide-vapeur avant... Peut-être juste démontrer la loi de Laplace auparavant tranquillement.*

[2] p 352

Procédure générale pour traiter un problème thermodynamique : identifier les paramètres de contrôle et variables internes, écrire le second principe, trouver le bon potentiel thermodynamique, emballé c'est pesé.

Ouverture : théorie des transitions de phase. _____

Analogie avec la mécanique

Il est très souvent présenté, pour comprendre le principe de minimisation du potentiel thermodynamique, une analogie avec l'énergie potentielle et ses minima en mécanique^a.

En effet, en mécanique hamiltonienne (conservative), les positions d'équilibre correspondent bien à des extrema de l'énergie potentielle et on peut discuter leur stabilité. Pourtant, *il y a des mouvements oscillants en mécanique, mais pas en thermo!* Pour une valeur de E_m donnée, s'il n'y a pas de dissipation, le système oscille perpétuellement en échangeant énergie cinétique et potentielle. On est bien loin d'un système thermodynamique...

Même en présence de dissipation, on a encore des oscillations jusqu'à tomber sur la position d'équilibre stable, mais on reste encore loin de la thermodynamique.

En réalité, **la bonne analogie est un problème de mécanique profondément non conservatif.**

Considérons ainsi une "dynamique potentielle non conservative" :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \lambda \frac{dx}{dt} = -\frac{dV}{dx} \quad \xrightarrow{\lambda \rightarrow \infty} \quad \lambda \frac{dx}{dt} = -\frac{dV}{dx}$$

Alors $-\frac{dV}{dx} \frac{dx}{dt} = -\frac{dV}{dt} = \lambda \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \geq 0 \implies V$ ne peut que décroître, on se rapproche de la thermodynamique (le PFD prend des formes de second principe).

^a. Merci à Stéphan Fauve pour les remarques de cet encadré.

14 Machines thermiques réelles

Niveau CPGE

Prérequis Principes de la thermodynamique (y compris en écoulement), conduction thermique, diagrammes thermodynamiques

Références

- [1] *Physique Tout-en-un PCSI 5^e édition*, Dunod (2016).
- [2] *Physique Tout-en-un PC-PC**, Dunod (2014).
- [3] *Le réfrigérateur*, BUP n°832, François Martin.
- [4] *Les cycles dithermes à l'épreuve du temps*, BUP n°824, François Petitet.
- [5] *Utilisation des diagrammes P, h en thermodynamique*, Pascal Archambault. [\[Lien\]](#)
- [6] *Physique Tout-en-un 1^{re} - année 2^e édition*, Dunod (2003).

[1] p 967 Machine thermique : dispositif fonctionnant en cycles dans lequel un fluide échange de l'énergie par transfert thermique et/ou par travail.

Essor lors de la révolution industrielle, où l'on cherchait à extraire la "puissance motrice du feu".

Objectif : appliquer les principes de la thermodynamique à l'étude de telles machines, et voir comment prendre en compte les spécificités de dispositifs réels.

I – Théorie des machines thermiques

1) Premier exemple : machine monotherme

[1] p 967 Notations (W, Q) et conventions de signe.

Schéma synoptique d'une machine monotherme, écriture des principes de la thermodynamique : elle ne peut que recevoir du travail et fournir du transfert thermique.

2) Machines thermiques cycliques dithermes

Application des principes de la thermo :

$$Q_c + Q_f + W = 0$$

sur un cycle. Second principe → inégalité de Clausius

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$$

[6] p 934 *Slide* : diagramme de Raveau - différents types de machines.

3) Rendement

[1] p 969 Définition générale du rendement.

Calcul pour un moteur, rendement de Carnot :

$$\eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Réalisation d'un cycle ditherme réversible : moteur de Carnot. On peut développer le loooong calcul pour un gaz parfait ([1] p 974) ou bien régler la chose en diagramme (T, S) :

— On a $\eta = \frac{-W}{Q_c} = 1 + \frac{Q_c}{Q_f}$.

— En diagramme (T, S), le cycle est un rectangle d'abscisses S_1 et S_2 , d'ordonnées T_f et T_c . D'où¹ :

$$Q_c = T_c(S_2 - S_1) \quad ; \quad Q_f = -T_f(S_2 - S_1)$$

— On obtient bien $\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$.

On peut aussi admettre que c'est réversible donc Carnot, exercice.

[1] p 971 Esquisse du calcul pour une machine frigorifique, donner juste le résultat (on parle d'efficacité) :

$$e_{\text{rev}} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Une machine idéale est donc *réversible*. Mais en pratique, il y a de nombreuses sources d'irréversibilités :

- frottements internes (on verra ça en III)
 - des transferts thermiques réversibles prendraient un temps infini! En réalité lors du contact avec une source chaude $T \neq T_c$, donc transfert par conduction, irréversibilité, boum.
-

II – De la machine idéale aux machines réelles

1) Modélisation et calcul de la puissance

Modélisation de [4] : sources à T_c et T_f , moteur réversible entre T'_c et T'_f , étapes de durée Δt . *Slide* : T'_c et T'_f pour des Δt différents.

[4] p 920 Calcul de la puissance.

$$\mathcal{P} = \frac{1}{4} \alpha_c (T_c - T'_c) \left(1 - \frac{T'_f}{T'_c} \right)$$

On retrouve une puissance nulle pour un moteur de Carnot.

* Mentionner la machine endoréversible, cf. Curzon-Ahlborn et poly endoreversible.pdf.

Peut-on préciser cette notion de "pour avoir de la puissance, on s'éloigne de la réversibilité" ? ____

2) Irréversibilité du cycle

[4] p 921 Calcul de l'entropie créée.

$$\frac{\sigma}{\Delta t} \propto (T_c - T'_c)$$

Incompatibilité entre réversibilité et puissance!

Il est donc très compliqué de réaliser l'étude théorique de machines réelles, où il y aura des sources nombreuses d'irréversibilité (dans la section précédente, on n'a étudié que les transferts thermiques avec un modèle très simpliste). La solution : réaliser des relevés expérimentaux et utiliser les lois de la thermodynamique. Les outils : les diagrammes (P, v) , (T, s) , (P, h) ... _____

III – Machine frigorifique réelle

On peut consulter [1] p 985 et [2] p 62.

1) Conception et choix du fluide caloporteur

[3] p 541 Importance énergétique des changements d'état : pour libérer beaucoup d'énergie dans la source chaude, on utilise un condenseur. Le fluide doit donc se liquéfier à environ 25 °C.

[5] p 9 *Slide* : schéma de principe. Bien expliquer les différentes étapes, et le signe des échanges.

Le relevé des pressions et températures permet de tracer le cycle dans un diagramme particulièrement adapté à l'évaluation des transferts énergétiques pour un fluide en écoulement. _____

2) Diagramme des frigoristes et efficacité

- Présentation du diagramme $\ln(p) - h$.
- Justification des formes (isenthalpe, isobares, isentrope). *Slide* : diagramme avec compresseur idéal.

[5] p 10 — Lecture (premier principe en écoulement) de q_c , q_f et w .

$$q_c = h_4 - h_3 = -200 \text{ kJ.kg}^{-1} \quad ; \quad q_f = h_2 - h_1 = 146 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

On déduit $w_u = -q_c - q_f = 54 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

1. Pour une transformation réversible, qui est ce que l'on considère ici, $\delta Q = T ds$ donc $Q \leftrightarrow$ aire sous la courbe.

— Efficacités :

$$e = \frac{q_f}{w_u} = 2,7 \quad ; \quad e_C = \frac{T_f}{T_c - T_f} = 3,5$$

— Nouvelle étape de modélisation : compresseur non idéal (*Slide*). Commenter sur la nouvelle forme, on crée de l'entropie.

$$q'_c = -210 \text{ kJ.kg}^{-1} \quad \Rightarrow \quad e' = 2,3$$

Efficacité diminuée puisqu'on a perdu en réversibilité.

On a été progressivement de la machine idéale, descriptible analytiquement à la machine réelle, où les diagrammes thermodynamiques et les relevés expérimentaux sont des outils incontournables.

Différentes sources d'irréversibilité : transferts thermiques, frottements. . .

Ouverture : choix du fluide caloporteur (toxicité, effet de serre, couche d'ozone. . .). _____

15 Transitions de phase

Niveau L3

Prérequis Potentiels thermodynamiques, approche descriptive des changements d'état et de la transition ferro/para

Références

- [1] *Thermodynamique*, Bertin, Faroux, Renault, Dunod, 1984.
- [2] *Thermodynamique*, B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet.
- [3] *Thermodynamique PC-PSI*, N. Choimet, Les Nouveaux Précis Bréal.

Première définition : changement qualitatif des propriétés macroscopiques d'un corps (de façon "brutale").

On a déjà fait une approche descriptive des transitions liquide-vapeur et ferro/para, que l'on va ici réinvestir d'un point de vue thermodynamique, ce qui ouvrira la voie à une première approche de l'universalité des transitions de phase.

I – La transition liquide-vapeur

1) Diagrammes de variables d'état

cf. Dunod MPSI/PCSI nouveau programme

Remarque : sur les questions de variance, variables intensives, etc. cf. [1] p 373.

Slide : diagramme (P, T) de l'eau

- différentes phases
- frontières : relations $P(T)$, point triple (P et T fixées)
- on s'intéressera à la partie liquide/vapeur, et on peut déjà sentir que ce sera globalement pareil pour solide/liquide par exemple

Avec ce diagramme on n'a pas d'information sur la composition du système. Adoptons une autre représentation, en coordonnées de Clapeyron.

Slide : diagramme (P, V) de l'eau

- différentes phases, point critique, isothermes
- on peut remonter aux titres en vapeur et liquide (règle des moments, en prérequis)
- relier au trajet sur le diagramme (P, T)

Diagrammes que l'on peut obtenir expérimentalement. Description thermodynamique de la transition?

2) Description thermodynamique de la transition

Transition de phase : isoT, isoP \rightarrow potentiel thermodynamique adapté G . Par extensivité $G = n_l \mu_l(T, P) + n_v \mu_v(T, P)$ (on donne le nom habituel de "potentiel chimique" aux enthalpies libres molaires). Différents cas :

[1] p 291

[2] p 317

- si $\mu_l(T, P) < \mu_v(T, P)$, la condition de minimisation de G impose que tout le système soit sous forme liquide : phase unique homogène. (Même raisonnement si $\mu_v < \mu_l$)
- si $\mu_l(T, P) = \mu_v(T, P)$, les deux phases peuvent coexister! Cette équation fixe donc $P_{\text{sat}}(T)$ via

$$\mu_l(T, P_{\text{sat}}(T)) = \mu_v(T, P_{\text{sat}}(T))$$

Ainsi, l'enthalpie libre est continue. On va montrer qu'il n'en est pas de même pour l'enthalpie ou l'entropie.

[2] p 325

Relation de Clapeyron pour calculer l'enthalpie de vaporisation. ODG (comparaison avec les capacités thermiques).

Signe de la chaleur latente.

3) Isothermes et point critique

[2] p 326 Discuter de ce qu'il se passe lorsqu'on arrive au point critique : la transition devient du second ordre!

La transition liquide-vapeur sur l'isotherme critique ne présente plus de discontinuité des dérivées premières du potentiel thermodynamique. Il s'agit d'une "transition continue", dont nous allons étudier en détail un autre exemple.

II – Transition ferromagnétique/paramagnétique

Slide : éléments principaux de l'approche descriptive de la transition ferro/para (aimantation au-dessus et en-dessous de T_c).

Regarder une autre référence, par exemple [3] pour voir.

1) Choix d'un potentiel

[2] p 214 — Paramètres : T, M (on oublie P fixée à la pression atmosphérique).
— Développement au voisinage de la transition (M faible), arguments de parité, etc.
 M = "paramètre d'ordre", dont la valeur est différente dans les deux phases (ordonnée et désordonnée).

Plutôt énergie libre? cf. programme ferromagnetisme_ca

2) Calcul des variables d'état

[2] p 215 Minimisation du potentiel, on arrive à :

$$\bar{G}(T, M) = A_0(T) + a(T - T_c)M^2 + \frac{1}{2}\beta_c M^4$$

Graphique *au tableau*. Valeurs de M_{eq} , graphique. On retrouve les observations expérimentales!

[2] p 218 — Continuité de l'entropie $S = -\frac{dG}{dT}$ où $G(T) = \bar{G}(T, M = M_{eq}(T))$.
— Discontinuité de la capacité calorifique.

3) Exposants critiques et universalité

SANS DOUTE REECHANGER ET REMETTRE CETTE PARTIE AU III-2

[2] p 223 Comparaison des exposants déterminés précédemment avec l'expérience.
Dire qu'il existe bien d'autres exposants critiques, notamment si on considérait une possible excitation magnétique H (alors on pourrait dériver M par rapport à $H \rightarrow \chi(T)$ susceptibilité magnétique).
[2] p 658 Donner d'autres exemples.
Slide : quelques exposants. Notions d'universalité.

Quelques comportements généraux : une discontinuité / divergence d'une certaine fonction, existence ou non d'un paramètre d'ordre... Comment mettre de l'ordre dans ce brouillard? _____

III – * Vision actuelle des transitions de phase

[2] p 645 Essentially, une transition de phase se caractérise par une singularité dans les fonctions thermodynamiques qui décrivent le matériaux considéré.

Supp. I Remarque sur le fait que l'enthalpie libre généralisée a nécessairement la même valeur dans les deux phases à la transition (sinon on minimise et on tombe sur une seule des deux phases).

Notion de paramètre d'ordre (ρ pour liq/vap, M pour ferro/para). Autre exemple de transition du premier ordre : supra.

Ouverture : bien d'autres transitions, avec des origines physiques différentes (purement statistique comme Bose-Einstein), voire complètement bizarres mais Nobélisables (Kosterlitz-Thouless). _____

16 Facteur de Boltzmann

Niveau CPGE (MP)

Prérequis thermodynamique, statique des fluides, échelles (macroscopique, mésoscopique, microscopique), * référentiels non galiléens, moment magnétique dans \vec{B}

Références

- [1] *Physique tout-en-un MP | MP**, Dunod, 2014.
- [2] *Physique MP-MP**, *Tout le programme 2014 sous forme d'exercices corrigés*, Vincent Rivoizé, Pearson.
- [3] *Physique MP MP**, David Augier, Christophe More, Tec & Doc, 2014.
- [4] *Physique statistique*, Diu, Guthmann, Lederer, Roulet.

Comment décrire les systèmes à très grand nombre de particules ? Si l'on souhaite – et c'est l'objet de cette leçon – relier les propriétés macroscopiques du système à celle des constituants microscopiques, il faut adopter un traitement *statistique*. Le "facteur de Boltzmann" sera un élément clé de cette description statistique, et nous allons l'introduire via un exemple qui n'utilisera que les notions connues de statique des fluides et de gaz parfait.

I – Introduction au facteur de Boltzmann

1) Modèle de l'atmosphère isotherme

[1] p 931

- Présentation du modèle (hypothèses : T constante, \vec{g} uniforme, air = gaz parfait, ...)
- Échelle mésoscopique, loi des GP

$$\mu(z) = \frac{M}{RT} P(z)$$

- Application de l'équation fondamentale de l'hydrostatique, obtenir

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right) = P_0 \exp\left(-\frac{z}{H}\right)$$

- ODG

2) Interprétation probabiliste

[1] p 935

Atmosphère isotherme :

- Nombre de particules

$$dN(z) \propto \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$$

- Changement de paradigme : on "suit une particule", et on s'intéresse à la probabilité qu'elle soit entre z et $z + dz$.
- Obtenir $dp(z) = A \exp(-E_p(z)/k_B T) dz$, facteur de Boltzmann.
- Interprétation en termes de "compétition" gravitation / agitation thermique. ODG de $k_B T$.
- * Rôle de la température pour un récipient de hauteur h (*intéressant car appuie bien sur le rôle de $k_B T$*). ([1] p 936)

Autres exemples (à voir selon le temps, soit les démontrer soit admettre avec l'expression de l'énergie potentielle) :

- *Slide* : expérience de Jean Perrin ([2] p 201)
- *Slide* : séparation par centrifugation ([2] p 198)

On peut donc décrire un système via les probabilités de ses constituants de se trouver dans un certain état. Détaillons et généralisons cela.

II – Systèmes à spectre discret d'énergies

1) Description d'un système

Objectif: bien présenter le passage du macroscopique au microscopique.

[1] p 929 Macro-états, micro-états. Pour un macro-état donné du système existent généralement un grand nombre de configurations microscopique (chacune correspondant à un micro-état).

Slide : exemple avec deux dés. Autre exemple : gaz (P, V, T) et $\{\vec{x}_i, \vec{p}_i\}$. Mieux : positions des particules dans le modèle de l'atmosphère isotherme.

On ne peut pas espérer décrire tous ces micro-états; mais on va adopter un traitement statistique!

2) Loi de Boltzmann

Hypothèses : systèmes de particules indépendantes, ayant des niveaux d'énergie non dégénérés, en équilibre avec un thermostat à la température T .

[1] p 938 Probabilité d'occupation d'un état :

$$p(E_i) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

Fonction de partition.

[3] p 748 Discussion de l'occupation des niveaux avec la température.

Comment relier cette description microscopique aux grandeurs que l'on mesure sur le système à l'échelle macroscopique? _____

3) Valeurs moyennes et limite thermodynamique

Une grandeur A subit des changements incessants à cause des fluctuations des micro-états. On s'intéresse à sa valeur moyenne $\langle A \rangle$.

[1] p 931

[1] p 939 Énergie moyenne, écart quadratique moyen, fluctuations relatives en $1/\sqrt{N}$. ODG → ouf pour la thermo!

Traitions pour terminer un exemple concret de système à spectre discret d'énergies, avec l'exemple le plus simple : un système à deux niveaux. _____

III – Application : le paramagnétisme

Slide : exemples de systèmes à deux niveaux (notamment quand on néglige les niveaux d'énergie loin devant $k_B T$)

1) Énergie moyenne, capacité thermique

[3] p 753

- Présentation du modèle, $\varepsilon = \mu B$.
- Calcul des probabilités d'occupation.
- Énergie moyenne, interprétation de son évolution avec la température, notamment les limites basse et haute température.
- Capacité thermique.

Slides : graphiques en fonction de $k_B T / \varepsilon$.

Pour aller plus loin, voire parler de susceptibilité magnétique : [4] p 311

2) Théorème fluctuation-dissipation

Est-ce que l'on prononce vraiment ce "gros mot", qui peut mener à des question bien méchantes?

[3] p 756

Lien entre fluctuations d'énergies et capacité thermique.

Ouverture : systèmes à spectre continu = systèmes classiques! On peut ainsi décrire par exemple les capacités thermiques classiques des gaz et des solides. La bonne procédure est de toute façon d'utiliser un formalisme complet de physique statistique. _____

Distribution canonique = Boltzmann ?

On peut parfois lire la question "Quelle est la différence entre la distribution de Maxwell-Boltzmann et la distribution canonique?". Éléments de réponse issus de ma compréhension des choses :

- La *distribution canonique* correspond à :

$$P_l = \frac{1}{Z} e^{-E_l/k_B T}$$

Elle donne la probabilité des divers états microscopiques (l) d'un système en équilibre thermique avec un thermostat qui le maintient à la température T .

- La *distribution de Maxwell-Boltzmann* se rapporte à un état individuel. L'approximation de Maxwell-Boltzmann (qui correspond à supposer que les états individuels sont peu peuplés) conduit à pouvoir exprimer la fonction de partition globale comme le produit des fonctions de partition à une particule.

Pour plus de détails, on lira le Chapitre 3 de [Diu, *Physique Statistique*].

Pour la leçon sur le ferromagnétisme et l'approximation de champ moyen, il peut être bon de noter que *l'approximation de champ moyen*, en introduisant une interaction moyennée identique pour tous les spins (et remplaçant les interactions compliquées spins-spins), *ramène la canonique à Boltzmann*.

17 Rayonnement d'équilibre thermique. Corps noir.

Niveau L2

Prérequis Ondes électromagnétiques, bilan d'énergie

Références

- [1] *Physique Spé. MP*, MP et PT*, PT*, Hubert Gié, Jean-Pierre Sarmant, Stéphane Olivier, Christophe More, Tec & Doc, 2000.
- [2] *Thermodynamique 2^e année MP-MP* - PC-PC* - PSI-PSI* - PT-PT**, H Prépa, 2004.
- [3] *Physique Statistique*, Diu, Guthmann, Lederer, Roulet.
- [4] *Thermodynamique*, Diu, Guthmann, Lederer, Roulet.
- [5] *Physique Tout-en-un PC | PC**, Dunod, 2014.

Transferts d'énergie par rayonnement : via des ondes électromagnétiques.

Rayonnement d'une lampe à incandescence

Relier un transfo variable à une lampe à incandescence. Prévoir un spectromètre USB avec fibre pour acquérir le spectre.

I – Transferts d'énergie par rayonnement

1) Description du rayonnement

[2] p 79 Flux, flux surfacique, flux surfacique spectral. Relation entre φ_v et φ_λ . Densité volumique d'énergie, on reliera ces grandeurs plus tard.

2) Interactions matière-rayonnement

[1] p 695 Mécanismes d'émission et d'absorption thermiques, de réflexion et de transmission. *Comment décrire tout cela proprement?* Définition des différents flux (mélanger [1] p 697 et [2] p 80).

Cas limites : corps parfaitement transparent ($\varphi_r = \varphi_a = 0$), parfaitement réfléchissant ($\varphi_a = \varphi_t = 0$), opaque ($\varphi_t = 0$), parfaitement absorbant = **corps noir**. En réalité, caractéristiques dépendant de la longueur d'onde (la bonne quantité est donc le flux spectral).

Équilibre radiatif et conséquences.

On va se placer dans un cas particulier : l'équilibre des systèmes considérés à une température T . Ce cas s'avèrera d'une importance capitale pour la description des transferts par rayonnement. _____

II – Rayonnement d'équilibre thermique

1) Description et densité spectrale d'énergie

[2] p 83 On considère une enceinte maintenue à température constante T . Deux visions :

- gaz de photons à l'équilibre thermique avec les parois;
- champ électromagnétique avec absorption et émission permanente des parois

[3] p 818 *Pour déterminer la densité spectrale d'énergie, on applique un raisonnement de physique statistique à ce rayonnement – par exemple le gaz de photons –. Idée : dénombrer les modes possibles (quantification à cause des conditions aux limites), déterminer leur occupation et en déduire l'énergie associée.*

[2] p 83 Loi de Planck pour la densité spectrale d'énergie. Expressions de u_ν et u_λ (relation identique à celle démontrée plus tôt entre φ_ν et φ_λ).

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad ; \quad u_\lambda(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{k_B \lambda T}} - 1}$$

Formules de Wien et Rayleigh-Jeans¹. Aspect historique ([1] p 708).

1. Bien noter, et c'est intrinsèquement relié à l'introduction ou non de quanta d'énergie, que la loi de Rayleigh-Jeans ne fait pas intervenir h . Quant à la loi de Wien, elle était empirique et faisait intervenir des "constantes de rayonnement", dont l'origine physique est élucidée avec la mécanique quantique et Planck.

2) Propriétés du rayonnement thermique

[1] p 701 Programme Python Rayonnement.py
Décalage avec la température : loi de déplacement de Wien. Application à la photosphère du Soleil.

Comment relier cela aux différents flux, grandeurs qui nous intéressent en termes d'émission et d'absorption du rayonnement? _____

3) Flux surfacique spectral. Loi de Stefan

[1] p 699 Démonstration de la relation $d\varphi_{i,\lambda} = d\varphi_{p,\lambda} = \frac{cu_\lambda(\lambda, T)}{4}$ (préciser que le corps doit être à l'ERT).
[1] p 703 Intégration sur la totalité du spectre; loi de Stefan. *Mentionner que la loi de Stefan peut s'obtenir uniquement en considérant la thermodynamique du gaz de photons ([4] p 280 et note plus bas).*

Peut-on relier ce résultat au flux émis par un corps? Le cas du corps noir est un cas particulièrement adapté, et il s'applique avec plus ou moins de succès dans de nombreuses circonstances. _____

III – Modèle du corps noir et applications

1) Rayonnement du corps noir

[2] p 81 Rappel de la définition. Réalisation pratique d'un corps noir.

Rayonnement émis par un corps noir :

— en ERT ([1] p 704)¹

— en ETL ([1] p 705) → *c'est ça le cas vraiment important!*

* Mentionner les corps non-noirs et le coefficient d'émissivité ([2] p 87?). Généralement, bonne description pour beaucoup de corps. **Exp** : spectre de la lampe à filament. Expliquer que la température augmente jusqu'à ce qu'il y ait équilibre entre la perte d'énergie par rayonnement et l'énergie reçue par effet Joule.

2) Description de l'effet de serre

cf. Dunod nouveau programme PC ([5]).

Ouverture : corps gris, coefficient d'émissivité. _____

1. Autre démo "intéressante" (Dunod MP ancien programme p 852) : en utilisant la réalisation du corps noir comme une enceinte avec ouverture, le flux émis par l'ouverture correspond nécessairement au flux incident du rayonnement dans l'enceinte, d'où $\varphi_e^{CN} = \varphi^0(T) = \sigma T^4$.

Thermodynamique du gaz de photons

On peut démontrer la loi de Stefan sans utiliser une seule seconde la loi de Planck, mais uniquement avec des considérations thermodynamiques ^a.

1. Démonstration de la relation $P = u(T)/3$.

Collision élastique d'un photon sur une paroi, $\vec{p}_{\text{cédée}} = 2e \cos\theta \vec{n}/c$ où e est l'énergie du photon incident. Par isotropie, la probabilité qu'un photon ait une vitesse faisant un angle avec \vec{n} compris dans l'intervalle $[\theta, \theta + d\theta]$ est $\frac{2\pi \sin\theta d\theta}{4\pi} = \frac{\sin\theta d\theta}{2}$.

D'où la quantité de mouvement cédée à une surface $d\Sigma$ pendant dt (on introduit la densité particulaire de photons n^*) :

$$d\vec{p}_{\text{cédée}} = c \cos\theta d\Sigma dt \times n^* \times \frac{\sin\theta d\theta}{2} \times 2 \frac{e}{c} \cos\theta \vec{n}$$

On intègre sur tous les angles $\theta \in [0, \pi/2]$ et on obtient :

$$P = \frac{1}{d\Sigma dt} \int_0^{\pi/2} d\vec{p}_{\text{cédée}} \cdot \vec{n} = \frac{n^* e}{3}$$

En sommant sur toutes les énergies possibles, on a bien $P = u/3$, où u est la densité volumique d'énergie totale.

2. Un peu de thermodynamique.

Comme $U = Vu$, $dU = u dV + V \frac{du}{dT} dT$. Or $dU = T dS - P dV \Rightarrow dS = \dots = \frac{4}{3} \frac{u}{T} dV + \frac{V}{T} \frac{du}{dT} dT$.

On applique le théorème de Schwartz à dS pour obtenir :

$$\frac{du}{dT} = 4 \frac{u}{T} \Rightarrow \boxed{u = \alpha T^4}$$

On peut alors en intégrant obtenir $S = KV T^3$, ce qui "montre" que lors de l'expansion (nécessairement adiabatique) de l'Univers le produit $a(t)T$ reste constant.

On peut aussi trouver la loi de Stefan par analyse dimensionnelle ^b : on cherche à faire intervenir k_B , c , \hbar et T . $k_B T$ forme une énergie, $\hbar c$ un produit énergie \times longueur, donc $\frac{k_B^4}{\hbar^3 c^3} T^4$ a bien la dimension d'une énergie volumique.

^a. Merci à J-F Logeais pour un DS présentant très clairement le raisonnement ci-dessous.

^b. cf. [4] p 283

18 Phénomènes de transport

Niveau CPGE

Prérequis Thermodynamique à l'équilibre, hydrodynamique (viscosité)

Références

- [1] *Thermodynamique*, Diu, Guthman, Lederer, Roulet.
- [2] *Physique Spé : PC*, PC*, Stéphane Olivier, Hubert Gié et Jean-Pierre Sarmant, Tec & Doc, 2000.
- [3] *Physique Tout-en-un MP | MP**, Dunod, 2014.
- [4] *Physique Tout-en-un PC · PC**, Marie-Noëlle Sanz, Bernard Salamito, Dunod, 2009.
- [5] *Hydrodynamique physique 3^e édition*, Guyon, Hulin, Petit.

Jusqu'à présent en thermodynamique : systèmes à l'équilibre. Mais comment arrive-t-on à cet équilibre? Si on part d'un système avec des inhomogénéités, on sent bien qu'il va y avoir un *transport* de quantités thermodynamiques comme l'énergie pour rétablir l'homogénéité et parvenir à l'équilibre.

Diffusion du glycérol dans l'eau

Lancer l'expérience.

I – Généralités sur les phénomènes de transport

1) Types de transport

[3] p 728 *Slide* : définitions (rayonnement, convection, diffusion). On parle plutôt de conduction que de diffusion lorsqu'il y a un gradient imposé.

[1] p 487 Dans le vide, uniquement rayonnement. Dans un solide opaque, uniquement conduction.

On peut transporter différentes quantités : énergie interne, quantité de mouvement, matière (et aussi électricité).

Possibilité de comparer les différents modes de transport, on y reviendra.

On va traiter dans le détail un exemple : la diffusion thermique, et on négligera donc la convection (dont la description est plus complexe) et le rayonnement (auquel un autre cours sera consacré). —

2) Équilibre thermodynamique local

[4] p 348 Définition de l'échelle mésoscopique $10^{-10} \text{ m} \sim a \ll \delta \ll L \sim 1 \text{ m}$. Notion d'équilibre thermodynamique local :

- [1] p 462 — sous-systèmes de taille mésoscopique à l'équilibre thermodynamique
- deux échelles de temps, une courte (relaxation ou "équilibrage" des sous-systèmes mésoscopiques), une longue (évolution macroscopique)

On peut définir, *localement et à l'instant t*, une température, une pression, un potentiel chimique. . .

Bilan énergétique pour la diffusion thermique :

- [3] p 733 — introduction du vecteur densité de courant thermique
- à une dimension, application du premier principe
- généralisation à 3D, * avec terme de sources

Pour clore le système d'équations, il manque une loi entre \vec{j}_Q et T . —

3) Réponse linéaire

[3] p 731 S'il n'y a pas de gradient de température, pas de conduction thermique. Loi phénoménologique de Fourier :

$$\vec{j}_Q = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$$

[4] p 805 Discuter des limites, du signe de λ (*Slide* : ODG).

4 p 814 Équation de diffusion (à 3D) en combinant bilan énergétique et loi de Fourier. Coefficient de diffusion, unité et ODG.

4) Généralisation

[4] p 775 Équation générale de diffusion :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = a\Delta T$$

Rappeler les ingrédients clefs : inhomogénéité d'une grandeur intensive, transport d'une grandeur extensive par un vecteur densité de courant, dans le sens du rétablissement d'homogénéité.

[2] T4.4.b Slide : analogies¹

[1] p 523 Ordres de grandeur très différents pour les coefficients de diffusion. On verra que l'analogie avec la conduction électrique devient exacte en régime permanent.

Les phénomènes de transport par diffusion sont donc tous décrits par la justement nommée équation de diffusion. Quelles sont ses propriétés? _____

II – Équation de diffusion

1) Irréversibilité

— Non-invariance par $t \rightarrow -t$ (déjà visible dans la loi phénoménologique, le courant étant renversé et le gradient restant identique).

[3] p 764 — Calcul de l'entropie créée dans le cas de la diffusion thermique 1D, signe de λ^2 .

2) Propriétés d'échelles

[4] p 777 Exemple de la diffusion de particules. En ODG,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \implies \frac{\tilde{n}}{\tau} \sim D \frac{\tilde{n}}{l_n^2} \implies \boxed{l_n \sim \sqrt{D\tau}}$$

Diffusion du glycérol dans l'eau

— Angle de déviation $\alpha \sim d\Delta n / l_n$, où d est l'épaisseur de la cuve^a. Ne pas oublier la différence d'indice optique, qui change le résultat de plusieurs ordres de grandeur!

— On mesure α , en déduire $D \sim \frac{d^2}{\alpha^2 \tau^2}$.

^a. Deux arguments : α augmente forcément avec d et Δn , et il reste une seule autre longueur caractéristique dans le système. Ou mieux, α augmente avec le gradient d'indice optique $\sim \Delta n / l_n$ et l'épaisseur.

S'extasier sur la puissance du raisonnement en ordre de grandeur pour estimer des résultats sans résoudre l'équation aux dérivées partielles.

[4] p 778 On remarque que la diffusion ce n'est quand même pas génial d'un point de vue efficacité. Exemple du sucre dans le café. → convection?

CHOISIR ENTRE III ET IV, OU BIEN REMODELER LE PLAN. _____

III – Comparaison de phénomènes de transport

Un outil particulièrement adapté : les nombres adimensionnés.

[4] p 405 **Convection / Diffusion** Équation de Navier-Stokes, nombre de Reynolds. Commenter sur les différents types d'écoulement. * Introduction des différents vecteurs densité de courant.

Idem dans les autres domaines de transport :

$$Re = \frac{UL}{\nu} ; Pe_{th} = \frac{UL}{D_{th}} ; Pe_M = \frac{UL}{D}$$

[5] (nombre de Reynolds, nombre de Péclet thermique et nombre de Péclet massique)

1. Concernant la loi de Fick, il semble que sa "véritable" expression utilise le potentiel chimique. On se ramène à l'expression usuelle via $\vec{j} = -\frac{cD}{RT}\vec{\nabla}\mu = -D\vec{\nabla}c$ si $\mu = \mu^0 + RT \ln c/c^0$.

2. Ce calcul présente une petite subtilité : on considère que l'entropie échangée en x et en $x+dx$ correspond à celle échangée avec des thermostats aux températures $T(x, t)$ et $T(x+dx, t)$. Cela se justifie sans doute en disant que si l'on plaçait vraiment des thermostats à ces endroits, le transfert thermique reçu et l'entropie échangée seraient bien les mêmes.

Diffusion VS diffusion Nombre de Prandtl : $Pr = \frac{\nu}{D_{th}}$ qui compare la viscosité et la diffusion thermique.

Nombre de Schmidt : $Sc = \frac{\nu}{D}$ qui compare la diffusivité de quantité de mouvement et celle de particules.

Donner des ODG?

Conduction contrôlée par la convection Transfert conducto-convectif, loi de Newton.

On va enfin voir la toute puissance de l'analogie, grâce au régime permanent! _____

IV – * Régime stationnaire

Barre avec températures T_1 et T_2 aux extrémités.

— Équation de diffusion : $T(x)$ varie de manière affine.

— Flux $\Phi = \frac{\lambda A}{L}(T_1 - T_2)$

[3] p 752 Concept de résistance thermique.

[2] p 367 Application au double vitrage.

Rappel du message important pour la diffusion : inhomogénéité d'une grandeur intensive, transport de la grandeur extensive associée. Loi phénoménologique (théorie de réponse linéaire) pour fermer le système d'équations.

[1] p 508 Ouverture : phénomènes couplés, théorie linéaire générale; effets Peltier, Seebeck... _____

19 Bilans thermiques : flux conductifs, convectifs et radiatifs

Niveau CPGE

Prérequis Modes de transferts thermiques (simple description), lois du rayonnement thermique, principes de la thermodynamique, électrocinétique, hydrodynamique?

Références

- [1] *Thermodynamique*, Diu, Guthmann, Lederer, Roulet.
- [2] *Physique Tout-en-un MP-MP* (ancien programme)*, Marie-Noëlle Sanz, Bernard Salamito, Dunod.
- [3] *Physique Tout-en-un MP | MP**, Dunod, 2014.
- [4] *Physique Tout-en-un PC | PC**, Dunod, 2014.
- [5] *Introduction de quelques notions sur les transferts thermiques*, Jean-Claude Poncin, BUP n°781.

Objectif : étudier les transferts thermiques d'un système. Comment évolue par exemple la température au cours du temps, ou comment décrire l'équilibre thermique d'un système? _____

I – Équation locale de bilan thermique

1) Équilibre thermodynamique local

- [1] p 488
- [2] p 780
- [4] p 26, 120

Le système étudié n'est pas globalement à l'équilibre thermodynamique : a priori une variable d'état (comme la température) n'est pas nécessairement définie partout, ou ne prend pas une valeur uniforme ou constante. On se place cependant dans le cas où on peut découper le système global en sous-systèmes de taille mésoscopique qui sont à l'équilibre thermodynamique : on parle d'*équilibre thermodynamique local*. On peut ainsi définir une température $T(M, t)$, une pression $P(M, t)$ en chaque point à chaque instant. *Pour plus de précisions, [1] p 464 et 508.*

Ne pas oublier une hypothèse "temporelle" : le temps de relaxation des systèmes mésoscopiques doit être très petit devant le temps d'évolution macroscopique.

2) Bilan thermique

- [3] p 733

Système considéré : phase condensée incompressible et indilatable, de masse volumique μ et capacité thermique c .

On applique le premier principe¹ entre t et $t + dt$: $dU = \delta Q + pSdxdt$, où on a introduit une puissance volumique produite p (en $W.m^{-3}$), cf. [4] p 124.

$$dU = \mu c \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} S dx dt$$

Enfin $\delta Q = \delta Q_x + \delta Q_{x+dx}$. On définit (cf. [4] p 122) :

- le flux thermique reçu à travers S , tel que $\delta Q_x = \Phi(x, t) dt$
- le flux thermique surfacique tel que $\Phi = \varphi S$
- le vecteur densité de courant thermique, tel que $\Phi(x, t) = \vec{j}_Q(x, t) \cdot S\vec{u}_x$, d'où $\varphi = \vec{j}_Q \cdot \vec{n}$ où \vec{n} est un vecteur unitaire.

- [3] p 735

Ainsi on a $\delta Q = \dots = -\frac{\partial j_Q}{\partial x} S dx dt$ et le bilan thermique s'écrit :

$$\mu c \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j_Q(x, t)}{\partial x} = p(x, t)$$

Généralisation à trois dimensions² :

$$\mu c \frac{\partial T(M, t)}{\partial t} + \text{div } \vec{j}_Q(M, t) = p(M, t)$$

De même qu'en électromagnétisme une discontinuité de \vec{E} correspond à des charges *surfiques*, on aurait une discontinuité du flux thermique s'il y avait une accumulation d'énergie surfacique; ce qui n'est pas le cas. Donc $\varphi = \vec{j}_Q \cdot \vec{n}$ est continu. *Démonstration [4] p 126*

1. On peut appliquer le premier principe indifféremment avec U ou H , on utilise U ici mais H serait plus adapté pour des fluides en évolution isobare, la pression étant fixée par l'extérieur.

2. Pour un système Σ de volume \mathcal{V} délimité par une surface \mathcal{S} , on a ([4] p 123) :

$$\delta Q_{\text{ext} \rightarrow \Sigma} = \Phi_{\text{ext} \rightarrow \Sigma}(t) dt = \iint_{P \in \mathcal{S}} \varphi_{\text{ext} \rightarrow \Sigma}(P, t) dS_P = - \iint_{P \in \mathcal{S}} \varphi_{\vec{n}_P}(P, t) dS_P = - \iint_{P \in \mathcal{S}} \vec{j}_Q(P, t) \cdot \vec{dS}_P$$

(attention au signe – qui vient des conventions de normale sortante)

3) Cas du régime permanent

[4] p 138 Lorsqu'il n'y a pas de production interne d'énergie, le bilan thermique s'écrit en régime permanent

$$\operatorname{div} \vec{j}_Q = 0$$

Donc \vec{j}_Q est à flux conservatif, i.e. le flux thermique Φ est conservé.

On n'a cependant pas répondu à une question : que vaut \vec{j}_Q ? On va introduire différents types de transferts thermiques.

II – Les transferts thermiques

On a déjà vu dans des classes précédentes (notamment au lycée) qu'il existe différents types de transferts thermiques : conduction, convection et rayonnement.

1) Conduction thermique

Définition [3] p 727.

[3] p 731 Description par la loi phénoménologique de Fourier :

$$\vec{j}_Q(M, t) = -\lambda \vec{\nabla} T(M, t)$$

Remarques :

— $\lambda > 0$, conductivité thermique en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, Slide : ODG;

— le signe $-$ traduit des transferts irréversibles du chaud vers le froid.

Équation de diffusion (à 1D), dont l'étude sera réservée à une autre leçon. On se concentre sur le régime permanent.

[4] p 138 Exemple du mur plan d'épaisseur L ; profil de température linéaire.

Calcul du flux et résistance thermique :

$$R_{\text{th}} = \frac{T_1 - T_2}{\Phi_{1 \rightarrow 2}} = \frac{L}{\lambda S}$$

Lois d'association des résistances (admises par analogie).

2) Transferts convectifs

Définition [4] p 120. La description dépasse le cadre de nos hypothèses (on a supposé qu'il n'y avait pas de mouvements de matières). En gros, cela remplacerait dans le bilan d'énergie (analogie avec l'hydrodynamique) :

$$\frac{\partial T}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) T$$

Lors d'un contact solide-fluide, transfert conducto-convectif (transfert conductif conditionné par la convection) : loi phénoménologique de Newton :

$$\varphi_{\text{solide} \rightarrow \text{fluide}} = h(T_S - T_f)$$

[2] p 815 * Démonstration via Fourier dans la couche limite thermique.

ODG de h , résistance thermique de conducto-convection (= résistance thermique de la couche limite thermique) : $R_{\text{th}} = \frac{1}{hS}$.

3) Rayonnement

Définition [3] p 728.

Rappel de la loi de Stefan : flux surfacique émis $\varphi_e = \sigma T^4$, où $\sigma = 5,670.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$.

[2] p 854 Modélisation des objets rayonnants \approx corps noir. Soit un tel corps recevant un flux d'équilibre à la température T_0 : $\varphi_{\text{reçu}} = \sigma T_0^4$. Alors le flux surfacique radiatif (= flux émis – flux absorbé) s'exprime :

$$\varphi_{\text{rad}} = \sigma(T^4 - T_0^4) \approx 4\sigma T_0^3(T - T_0)$$

si $T \approx T_0$. Le flux radiatif suit donc une loi de Newton de coefficient de transfert :

$$h_{\text{rad}} = 4\sigma T_0^3$$

→ résistance thermique équivalente $1/h_{\text{rad}}S$.

On va désormais utiliser ce concept de résistance thermique pour réaliser un bilan thermique en régime permanent sur un système a priori complexe. Grâce à l'étude précédente, on va en fait simplement se ramener à des associations de résistance!

III – Application : étude d'une cellule solaire

Exercice [2] B.6 (page 867)

Slides :

- Présentation du capteur solaire plan
- Explication des différentes couches
- **Objectif :** calculer le rendement $\eta = \frac{\varphi_F}{\varphi_S}$
- Note : comme tout se calcule pour la même surface (on considère les flux surfaciques), cela revient à prendre toutes les résistances précédentes avec $S = 1$

Hypothèses

- Conducto-convection entre les parties solides et l'air (coefficient h) ou le fluide caloporteur (coefficient h_F , avec $h_F > h$ puisque la convection est forcée);
- Verre transparent au rayonnement solaire (φ_S) mais absorbant le reste;
- Le rayonnement thermique de l'atmosphère est pratiquement identique au rayonnement d'équilibre à la température T_0 ;
- Rayonnement de l'atmosphère entièrement réfléchi par une couche métallisée de la laine de verre;
- Température toutes proches de T_0 et T_F , d'où le coefficient de Newton radiatif $h_{\text{rad}} = 4\sigma \left(\frac{T_0 + T_F}{2} \right)^3$.

Modélisation via les résistances thermiques

Suivre les *Slides*. On arrive à un schéma électrique équivalent relativement simple.

Calcul du rendement

Finalement, on a :

$$\varphi_5 = \frac{T_F - T_0}{\frac{1}{h_F} + \frac{d_c}{\lambda_c} + \frac{1}{h}} = 1,9 \text{ W.m}^{-2}$$
$$T_0 - T_F = R_1(\varphi_4 - \varphi_S) + R_2\varphi_4 \quad \Rightarrow \quad \varphi_4 = \frac{T_0 - T_F}{R_1 + R_2} + \varphi_S \frac{R_1}{R_1 + R_2} = 655,0 \text{ W.m}^{-2}$$

(cf. *Slide* pour les définitions de R_1 et R_2)

On en déduit le rendement

$$\eta = \frac{\varphi_F}{\varphi_S} = \frac{\varphi_4 - \varphi_5}{\varphi_S} = 93 \%$$

* Discuter le rôle important de l'absorbeur?

On a vu un exemple de système réel dont l'étude nécessite de prendre en compte tous les types de transferts thermiques, avec néanmoins des hypothèses simplificatrices. Il y a bien d'autres exemples : refroidissement de composants en informatique, bilan radiatif de la Terre... avec notamment des études très intéressantes en régime variable. La stratégie est alors celle typique d'un physicien : identifier les modes de transfert dominants dans le bilan thermique, négliger dans un premier temps les autres puis complexifier afin de construire progressivement une compréhension physique de plus en plus précise des phénomènes.

20 Conversion de puissance électromécanique

Niveau CPGE

Prérequis EM dans les milieux, énergie électromagnétique, induction

Références

- [1] *Moteurs et transformations électriques*, Jérémy Neveu.
- [2] *Conversion de puissance – PSI*, Pascal Archambault. cpge_moteur
- [3] *Physique tout-en-un PSI | PSI* 4^e édition*, Dunod (2017).
- [4] *Conversion électro-magnéto-mécanique*, [\[Lien\]](#).
- [5] *Actualisation des connaissances sur les moteurs électriques*, BUP n°846.

Approche nouveau programme

Le programme décompose la leçon comme suit :

- On utilise un exemple simple pour introduire l'équation $F_{em} = (\partial E_{em} / \partial x)_i$.
- On développe ensuite le moteur synchrone en dérivant l'énergie magnétique stockée dans le ferro.
- On développe enfin le moteur à courant continu par analogie avec le moteur synchrone.

Dans l'ancien programme, on supposait que le rotor avait un moment magnétique \vec{M} et on avait juste à calculer le couple $\vec{M} \wedge \vec{B}$. Cela permettait d'obtenir la condition de synchronisme, mais on n'avait pas les bons ordres de grandeur de puissance en écrivant $\vec{M} = i_r \vec{S}$: cela est dû à la présence du ferro qui canalise les lignes de champ. C'est pourquoi le nouveau programme insiste sur le "rôle du fer" : on calcule l'énergie magnétique stockée dans le ferro puis on utilise la relation $F_{em} = (\partial E_{mag} / \partial x)_i$ pour obtenir la force ou le couple.

Citons le programme officiel : "Ainsi, les forces électromagnétiques ne se réduisent pas aux seules forces de Laplace s'exerçant sur les conducteurs traversés par des courants, l'aimantation du milieu participe de manière prépondérante au calcul des actions".

Objectif de toute machine électromécanique : convertir une puissance électrique en puissance mécanique, grâce aux phénomènes d'induction. Dans ces machines, un milieu ferromagnétique est utilisé pour canaliser les lignes de champ, et son aimantation participe de manière prépondérante au calcul des actions.

Deux parties : une partie statique, une partie mobile.

Objectif : calculer la force ou le couple s'exerçant sur la partie mobile. On commence sur un exemple simple et idéalisé : le contacteur électromagnétique.

I – Le contacteur électromagnétique

1) Présentation

* Manip introductive

Suivre [2] p 1. Observations : existence d'une force, bruit à 100 Hz \implies il doit y avoir du i^2 là-dedans.

Un contacteur est un appareil dont le but est d'établir ou d'interrompre le passage du courant, à partir d'une commande électrique. Intérêt par rapport à un simple interrupteur commandé : il peut subir de forts courants.

Au tableau : schéma de [2] ou [4]. Matériau ferro linéaire, perméabilité magnétique μ_r , pas de saturation. Passage d'un courant \rightarrow champ $\vec{B} \rightarrow$ force.

Slide : lignes de champ ([3] p 708) : flux Φ de \vec{B} à travers le ferro est le même partout (ferro = tube de champ).

Commençons par calculer l'énergie magnétique pour le dispositif, avant de la relier à la force exercée.

2) Énergie magnétique

[2] p 2 Théorème d'Ampère puis conservation du flux :

[4] p 1

$$B = \frac{\mu_0 N i}{2x + \frac{l}{\mu_r}}$$

Inductance propre, qui dépend de la position de la partie mobile (c'est *crucial!*) :

$$L(x) = \frac{\mu_0 N^2 S}{2x + \frac{l}{\mu_r}}$$

Expression de l'énergie magnétique¹.

Comment en déduire la force électromagnétique exercée sur la partie mobile? _____

3) Force électromagnétique

Bilan de puissance Suivre les calculs de [4], et préciser que ce calcul n'est pas exigible; quoi qu'il en soit il faut bien comprendre l'importance de déduire la force de l'étude du magnétisme dans la machine.

Comme souvent on introduit une force d'opérateur, de sorte que la partie mobile est soumise à la force électromagnétique F_{em} et à F_{op} .

Premier principe² (F_{em} n'apparaît pas car force interne), TEC pour obtenir :

$$dE_{mag} = i d\Phi - F_{em} dx$$

Bien appuyer sur le fait que cette expression traduit la conversion de puissance électrique en énergie magnétique et puissance mécanique.

Pour un noyau non saturé, $\Phi = Li$ et $dE_{mag} = d(\frac{1}{2} Li^2)$ d'où :

$$F_{em} = \frac{1}{2} i^2 \frac{dL}{dx} = \left(\frac{\partial E_{mag}}{\partial x} \right)_i$$

Coénergie magnétique

La "vraie" façon de calculer la force est d'introduire le concept de *coénergie*, qui vient d'une simple transformée de Legendre.

En effet, la relation :

$$dE_{mag} = i d\Phi - F_{em} dx$$

conduit à $F_{em} = - \left(\frac{\partial E_{mag}}{\partial x} \right)_\Phi$, relation qui ressemble aux relations habituelles (avec le signe moins). Pour passer d'une dérivation à Φ constant à une dérivation à i constant, on fait la transformation de Legendre :

$$E'_{mag} = i\Phi - E_{mag} \implies dE'_{mag} = \Phi di + F_{em} dx \implies F_{em} = \left(\frac{\partial E'_{mag}}{\partial x} \right)_i$$

Et pour un milieu non saturé, on a $\Phi = Li$ donc $E'_{mag} = E_{mag}$, la boucle est bouclée.

[Démonstration issue de [2] p 4]

Expression de la force

$$F = - \frac{\mu_0 N^2 S i^2}{\left(2x + \frac{l}{\mu_r} \right)^2}$$

— Force toujours attractive, qui tend à minimiser la taille des entrefers.

— Force maximale en $x = 0$, ODG de masse que l'on peut soulever.

— * Observations expliquées : doublement de fréquence, attraction quel que soit le signe de i ...

[3] p 710

[2] p 3

1. On pourrait le calculer, et ce serait plus dans le fil de la leçon, en intégrant $B^2/2\mu$, mais c'est bien plus long pour rien.
 2. Pas étonnant qu'on l'applique, puisque l'énergie magnétique fait partie de l'énergie interne. On suppose de plus $T = cste$, donc pas de variation par ailleurs de cette énergie interne.

On a réalisé le raisonnement classique de la résolution d'un problème de conversion de puissance électro-magnéto-mécanique : on modélise le ferromagnétique, on calcule le champ à l'intérieur, on obtient l'énergie électromagnétique, puis on en déduit la force.

Appliquons ce raisonnement à des systèmes plus concrets, et plus complexes : les moteurs, notamment le moteur synchrone.

II – Machine synchrone

1) Présentation

- On veut faire tourner un axe : on cherche donc à appliquer un couple, et non plus une force.
- Idée de base : un moment magnétique subit un couple $\vec{\Gamma} = \vec{m} \wedge \vec{B}$, donc tend à s'aligner avec le champ. On va faire *tourner* le champ!
- Pour avoir une machine puissante, rôle important du fer et on ne peut pas se contenter d'une description simple avec moment magnétique tournant. On admet la formule :

$$\Gamma = \left(\frac{\partial E_{\text{mag}}}{\partial \theta_r} \right)_i$$

pour un mouvement de rotation paramétré par l'angle θ_r .

- Dispositif : un stator émettant un champ tournant à l'aide de spires enroulées, et un rotor avec un seul circuit bobiné, traversé par un courant permanent. Entrefer d'épaisseur constante (machine à pôles lisses), matériaux dans la limite $\mu_r \rightarrow \infty$.

2) Champs statorique et rotorique

Champ statorique On commence par considérer une spire unique, parcourue par un courant i .

[3] p 731 *Slide* : carte de champ.

- Étude propre des symétries, théorème d'Ampère, calcul du champ dans l'entrefer (champ nul dans le fer car $\mu_r \rightarrow \infty$) :

[4] p 5

$$B(\gamma) = \frac{\mu_0 i}{2e} \quad \text{pour } \gamma \in \left] -\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right[$$

- *Slide* : profil du champ pour une spire.
- Exemple avec trois spires, on peut obtenir finalement un champ sinusoïdal $\vec{B} = K_s i \cos \theta \vec{u}_r$.
- En déphasant les différentes spires, on admet qu'on peut obtenir un *champ glissant* :

$$\vec{B}_s(\theta, t) = K_s I_s \cos(\omega t - \theta) \vec{u}_r$$

On prendra pour modèle simple par la suite deux enroulements dans le stator¹.

Champ rotorique *Slide* : schéma

Spires (ici on n'en représente qu'une) qui forment un champ sinusoïdal dans l'entrefer. Ici cependant le rotor tourne \rightarrow champ défini par rapport à la normale, repérée par l'angle θ_r .

$$\vec{B}_r(\theta, t) = K_r I_r \cos(\theta - \theta_r) \vec{u}_r$$

C'est un champ glissant qui tourne avec le rotor à la vitesse angulaire $\dot{\theta}_r$.

On a le champ, on peut calculer l'énergie magnétique, trouver le couple, en avant! _____

3) Couple appliqué et propriétés

Calcul de l'énergie magnétique. Remarquer que seul le terme de couplage dépend de θ_r .

Calcul du couple. En régime permanent, $\dot{\theta}_r = \Omega$ et $\theta_r = \Omega t + \alpha$, d'où :

[2] p 9

[4] p 7

$$\Gamma = \frac{V}{2\mu_0} K_s I_s K_r I_r \sin(\omega - \Omega)t + \alpha$$

Valeur moyenne nulle sauf si $\omega = \Omega$: machine *synchrone*. Commentaires :

- le couple augmente avec h et a
- attention il diminue avec e , on avait montré que les champs $K_s I_s$ et $K_r I_r$ étaient inversement proportionnels à e !

- [2] p 10 Point de fonctionnement et stabilité en régime moteur. *Au tableau* : courbe de fonctionnement
[4] p 8 pour $\alpha \in [0, \pi]$.
* Discuter du démarrage et du fonctionnement réversible (alternateur).

4) Bilan de puissance

Suivre [2] p 10-12 et [4] p 8-9.

Objectif :

$$\mathcal{P}_{\text{élec}} = \mathcal{P}_{\text{cuivre}} + \mathcal{P}_{\text{méca}}$$

S'extasier sur la beauté de la conversion de puissance.

- [5], [1] Utilisation : rames du TGV Atlantique. Discuter un peu des applications. Bien lire [5] p 1248 et suivantes.

Le développement des moteurs a accompagné les évolutions technologiques. Parler d'autres types de moteurs : asynchrone (avantage : peu coûteux, excellent rendement; inconvénient : peu contrôlable en vitesse) et courant continu (avantage : très contrôlable en vitesse; inconvénient : fragilité des balais).

Enjeu important des moteurs électriques, dans une société qui se détourne des énergies fossiles! .

1. On peut faire, cf. [2] p 8 ou [3] p 734, le calcul consistant à dire qu'on a deux intensités déphasées dans deux circuits orthogonaux, représentés pour simplifier par une spire chacun. Cela n'apporte pas grand-chose ici...

21 Induction électromagnétique

Niveau CPGE (1^{ère} année)

Prérequis électrocinétique (dont RSF), champ magnétique, forces de Laplace

Références

[1] *Physique tout-en-un PCSI 5^{ème} édition*, B. Salamito et al., Dunod (2016).

Mise en évidence du phénomène d'induction

Aimant + spire suspendue + petite résistance et oscillo

- Approcher un aimant permanent : apparition d'un *courant induit*
- Sens du courant différent selon que l'aimant s'approche ou s'éloigne
- Amplitude dépend de la vitesse d'approche (*à vérifier*)
- Pas de courant si l'aimant est immobile

Mêmes constatations si on déplace le circuit (les spires) dans le champ \vec{B} stationnaire créé par l'aimant.

Slide : résumé des observations

[1] p 1081 Phénomène d'induction électromagnétique mis en évidence par Faraday en 1831. Son idée : i crée un champ \vec{B} , pourquoi pas le contraire? Il s'est finalement aperçu que ce sont les variations¹ du champ magnétique qui peuvent donner naissance à i .

I – Lois de l'induction

Avant de présenter les lois générales de l'induction, on introduit la grandeur d'importance : le flux du champ magnétique.

1) Flux du champ magnétique

[1] p 1084 On veut quantifier la "quantité de champ magnétique" qui traverse un circuit. Orientation du circuit, vecteur surface \vec{S} . Flux :

$$\phi = \vec{B} \cdot \vec{S}$$

* Mentionner le cas d'un champ non uniforme / circuit non plan : $\phi = \iint \vec{B}(M) \cdot d\vec{S}$.
Unité : le weber.

2) Loi de Lenz

[1] p 1088 Loi de modération.

Interprétation du signe de i dans l'**expérience** introductive : \vec{B}_{ind} s'oppose à \vec{B}_{ext} afin que \vec{B}_{total} (ou plus précisément, son *flux*) augmente moins vite que sans induction.

Peut-on quantifier le phénomène d'induction? _____

3) Loi de Faraday

Modélisation du comportement électrique du circuit siège de phénomènes d'induction.

- Circuit = source de tension e_{ind} (force électro-motrice induite) + résistance r du circuit
- Conventions d'orientation : circuit orienté (donc \vec{S}) fixé. Il faut **toujours** orienter i et e_{ind} dans le même sens, on les orientera à chaque fois dans cette leçon dans le sens de \vec{S} et il faudra regarder leur signe. Slide : schémas d'orientation circuit ouvert / fermé
- Loi de Faraday (on veut e_{ind} qui vérifie Lenz, donc s'oppose aux variations de flux)

$$e_{\text{ind}} = - \frac{d\phi}{dt}$$

Précisions :

1. On pourrait être étonné de cette "non-réciprocité". En fait c'est logique avec les équations de Maxwell : \vec{j} est bien une source de \vec{B} (Maxwell-Ampère), tandis qu'une source de \vec{E} est $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ (Maxwell-Faraday).

- On voit deux possibles origines à $e_{\text{ind}} : \vec{B}(t)$ (induction de Neumann) ou circuit mobile (induction de Lorentz); dans la réalité, les deux peuvent être combinés.
- On sent bien (comme on le voyait dans l'exp introductive) qu'à un changement de référentiel près, les deux se rejoignent. C'est vrai et cela donne une vision unifiée de l'induction, mais nécessite des outils un poil plus avancés.
- loi pas valable dans certains cas particuliers, notamment si l'on a pas un circuit bien défini
- c'est le flux de *tous* les champs qui apparaît, $\phi = (\vec{B}_{\text{ext}} + \vec{B}_{\text{ind}}) \cdot \vec{S}$

Comme on vient de le mentionner, la loi de Faraday fait intervenir notamment le flux du champ produit par le circuit lui-même ("champ propre"). Il y a donc une auto-induction, que l'on va détailler désormais.

II – Auto-induction

1) Inductance propre

Circuit orienté parcouru par un courant i . Il crée un champ magnétique appelé champ propre.

$$\phi_p = Li$$

Unité (Henry), preuve que $L \geq 0$.

[1] p 1095 Exemple de calcul sur une bobine Leybold de la collection : $L = \mu_0 N^2 \frac{S}{l}$. Si ça ne marche pas trop, discuter la limite du modèle du solénoïde infini.

Important : $L \propto N^2$ (car $B_p \propto N$ et $\phi_p = N \times \phi_{1\text{spire}}$).

2) Circuit électrique équivalent

[1] p 1096 Force électromotrice auto-induite :

$$e_p(t) = -L \frac{di}{dt}$$

Deux représentations possibles :

- source de tension $e_p(t)$ en convention générateur
- inductance idéale

Cette source de tension / inductance se superpose à une éventuelle force électromotrice induite due au champ extérieur.

Mesure de L ? Déjà vu en électrocinétique, on met un échelon de tension et établissement du courant avec un temps caractéristique $\tau = L/R$.

Le champ extérieur peut provenir d'un autre circuit électrique. Dans cette situation, on peut définir une mutuelle inductance et les deux circuits vont être *couplés* (équations différentielles couplées). On ne détaillera pas cela ici, mais dans un cours sur le couplage par induction (et l'application au transformateur).

Passons à une l'étude du deuxième type d'induction : circuit mobile dans \vec{B} stationnaire. Comme le circuit bouge, il y a de la mécanique, il y a de l'électricité, il y a de la conversion électro-mécanique de puissance!

III – Circuit mobile dans un champ magnétique stationnaire

1) Le microphone électrodynamique

Géométrie simplifiée des rails de Laplace (pour ne pas gérer le calcul - pas si évidence que ça en réalité - de la fém induite).

On suit [1] p 1135 et suivantes, en modifiant :

- pas de $e_G(t)$, remplacé par un fil
- force sur la membrane (onde sonore) $F\vec{u}_x$, sinusoïdale
- prise en compte d'une inductance (il y a quand même des spires bobinées!)

Présenter *rigoureusement* la démarche de traitement d'un problème d'induction.

Analyse physique Déplacement dû à l'onde sonore dans un champ $\vec{B} \rightarrow$ courant induit, et force de Laplace qui va s'opposer au déplacement provoqué par l'onde

Equation électrique Loi de Faraday puis loi des mailles

$$L \frac{di}{dt} + Ri(t) + Bav(t) = 0$$

Équation mécanique Calcul des forces de Laplace puis application du PFD

$$m \frac{dv}{dt} = -kx(t) - \alpha v(t) + F(t) + iaB$$

Important : ici les forces de Laplace s'opposent logiquement au mouvement, comme une force de frottement!

Bilan énergétique

- bilan électrique $ei = -iaBv = \frac{d}{dt} (\frac{1}{2} Li^2) + Ri^2$. La puissance "fournie" par la source de tension induite est en partie stockée dans la bobine sous forme d'énergie magnétique, et en partie dissipée par effet Joule.
 - bilan mécanique $Fv = \frac{d}{dt} (\frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} kx^2) + \alpha v^2 - iaBv$. Interprétation.
- Bilan global (*entourer avec des jolies couleurs*) :

$$Fv = \frac{d}{dt} (E_{\text{mag}} + E_c + E_{p,\text{él}}) + Ri^2 + \alpha v^2$$

Bien noter que la puissance des forces de Laplace a disparu avec la puissance électrique induite :

$$\boxed{\mathcal{P}_{\text{Lap}} + \mathcal{P}_{\text{em}} = 0}$$

[1] p 1138 **Régime sinusoïdal établi** Introduire le circuit électrique équivalent global. Impédance motionnelle :

$$\underline{Z}_m = \frac{1}{\frac{\alpha}{B^2 a^2} + \frac{k}{j\omega B^2 a^2} + \frac{j\omega}{B^2 a^2}}$$

On a converti une puissance mécanique en puissance électrique! Et le contraire? _____

2) * Le haut-parleur électrodynamique

Rigoureusement le même système, mais on enlève F et on rajoute un générateur E . L'importance du phénomène d'induction est moins visible ici cependant.

Cette leçon a constitué une ouverture vers les phénomènes très riches de l'induction. On a seulement entrouvert certaines portes, comme l'approche qu'il faudrait développer de la mutuelle inductance ou la conversion électromécanique de puissance.

On retiendra la loi de Lenz : les effets de l'induction s'opposent aux causes qui lui ont donné naissance. Induction dont il est question à toutes les échelles, microscopiques (on peut ainsi expliquer classiquement le diamagnétisme¹) comme macroscopiques : mécanisme de freinage par courants de Foucault (= comme dans la leçon mais avec des courants en volume plutôt que filiformes). * *Si on a du temps et qu'on veut finir en beauté, Exp : chute d'un aimant dans un tube en métal.* _____

1. À réviser...

22 Rétroaction et oscillations

Niveau CPGE 2^e année

Prérequis Électronique, filtres linéaires, amplificateur opérationnel, transferts thermiques

Références

- [1] *Électromagnétisme 3* (avec compléments d'électrocinétique), BFR.
- [2] *Physique Spé. PSI*, PSI*, Stéphane Olivier, Christophe More, Hubert Gié, Tec & Doc (2000).
- [3] *Cours d'électronique*, Jérémy Neveu (préparation à l'agrégation de Montrouge).
- [4] *Physique tout-en-un PSI | PSI* 4^e édition*, Dunod (2017).
- [5] *Électronique expérimentale*, Michel Krob.

[2] p 65 Systèmes bouclés présents partout : en physique fondamentale (lasers), en mécanique (moteurs), en biologie (corps humain, par exemple réflexe myotatique).

Façon très intuitive de contrôler un mécanisme : on "renvoie la sortie sur l'entrée", i.e. la grandeur d'entrée est rétrocontrôlée par la sortie. Remarquons dès maintenant qu'on peut envisager de boucler un système sur lui-même sans commande extérieure...

I – Commande d'un système linéaire

1) Limite de la commande directe

[2] p 63 Pour fixer les idées, exemple d'une perceuse : l'objectif est de percer un mur. *Slide* : la perceuse. Si on veut une vitesse de rotation Ω_s , on peut calculer soigneusement les caractéristiques de la perceuse et appliquer une tension convenable à ses bornes : commande en *chaîne directe*.

Inconvénients importants :

- [3] p 74 — lorsqu'on entame le mur, couple de frottements d'où Ω_s diminue sans que l'entrée soit modifier \rightarrow on ne percera jamais le mur
- si les caractéristiques de l'amplificateur sont modifiées (température, alimentation électrique), mauvais Ω_s mais on ne peut rien y faire

Solution : on informe l'entrée de l'état de la sortie. *Slide* : perceuse rétroactionnée, puis esquisse de schéma-bloc.

On voit sur cet exemple le modèle général d'un système bouclé. Détaillons-le sur un exemple électronique simple, qui permettra de mettre en évidence les différentes notions physiques importantes.

2) Comportement en boucle fermée

[2] p 64 *Au tableau* : schéma fonctionnel général d'un système bouclé. Notion d'*actionneur*, de *chaîne de retour* (ici avec un *capteur*), de *signal d'erreur*.

[3] p 73 Fonction de transfert en boucle fermée :

$$\underline{H}_{\text{FTBF}} = \frac{A}{1 + A\beta}$$

Exemple : amplificateur non inverseur *Slide* : schéma et vision comme système bouclé.

[3] p 75 Modèle de l'ALI : $\underline{A} = \frac{\mu_0}{1 + j\omega\tau}$, chaîne de retour $V_- = \frac{R_1}{R_1 + R_2} s$. Donc $\beta = \frac{R_1}{R_1 + R_2}$.

$$\underline{H} = \frac{\mu_0}{1 + \mu_0\beta} \frac{1}{1 + \frac{j\omega\tau}{1 + \mu_0\beta}}$$

Amplificateur non inverseur

Montrer simplement que le signal est amplifié, éventuellement jouer sur R_1 et R_2 .

[2] p 68 *A-t-on résolu les problèmes mis en évidence avec juste une chaîne directe?* Moindre sensibilité aux variations : regarder la variation du gain, bien moindre qu'en boucle ouverte. Mentionner une plus grande immunité aux perturbations ([2] p 69).

Aspect dynamique : filtre passe-bas (*au tableau* : représenter le diagramme de Bode), de pulsation de coupure

$$\omega_c = \frac{1 + \mu_0 \beta}{\tau} = \frac{1}{\tau_c}$$

[4] p 51 *Rapidité* et bande passante : on sait que pour un système du premier ordre τ_c est le temps caractéristique de la réponse indicielle. Produit gain/bande passante conservé, il faut donc un compromis entre gain et rapidité pour un système bouclé du premier ordre. *Pour des notions de précision/rapidité/stabilité, cf. [2] p 73.*

On a montré des caractéristiques de la rétroaction ainsi que les avantages (meilleure immunité aux variations de caractéristiques). Cependant ce bouclage peut avoir des conséquences bien différentes, dont l'effet Larsen est un exemple célèbre et équivoque.

3) Caractérisation de la stabilité

Comparateur à hystérésis

- Inverser les bornes + et - dans l'amplificateur non inverseur
- Apparition de créneaux : on n'est plus dans un domaine linéaire

[4] p 35 Le système n'est plus stable... **Stabilité** : sortie bornée pour une entrée bornée (ce qui correspond à une solution homogène qui s'annule lorsque $t \rightarrow +\infty$).

[4] p 38 Système d'ordre 1 ou 2 : les coefficients de l'équation différentielle homogène doivent être de même signe. Exemple pour l'ordre 1 : solution divergente en $e^{t/|\tau_c|}$ si mauvais signe.

[2] p 76 Pour l'AO, il s'agit du signe de $1 + \mu_0 \beta$, et dans le comparateur à hystérésis on a $1 - \mu_0 \beta < 0$. Souligner l'importance du choix des bornes + et - dans un montage avec AO.

L'instabilité n'est pas toujours proscrite : on y recourt volontiers dans certains dispositifs, les *oscillateurs*, où l'on cherche à générer un signal de sortie en absence de signal d'entrée.

II – Oscillations dans un système bouclé instable

1) Oscillateur à pont de Wien

On veut construire un oscillateur quasi-sinusoïdal (donc signal de sortie = une fréquence). Idée : associer un amplificateur et un passe-bande. Schéma-bloc très simple ([4] p 85).

Slide : oscillateur à pont de Wien. Indiquer les deux blocs.

Fonction de transfert ?

- Puisqu'il n'y a pas d'entrée, c'est un peu bizarre à définir. J. Neveu le fait dans [3] p 98.
- Calculons plutôt séparément les deux fonctions de transfert :

$$\underline{A} = \frac{s}{r} = 1 + \frac{R_2}{R_1}$$

[3] p 97 (déjà calculé plus tôt) et pour la boucle de retour

$$\underline{\beta} = \frac{r}{s} = \frac{jRC\omega}{1 + 3jRC\omega - (RC\omega)^2} = \frac{1/3}{1 + jQ\left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega}\right)}$$

On admet cette expression, qui relève d'un exercice d'électrocinétique. Schéma-bloc de [4] p 87.

Oscillateur à pont de Wien [5] p 134

Trouver expérimentalement la condition de Barkhausen.

Il y a donc un seuil d'apparition des oscillations. Peut-on le déterminer théoriquement? On va voir resurgir les mêmes considérations de stabilité que dans la première partie.

2) Condition d'obtention des oscillations

Une solution sinusoïdale de pulsation ω implique (cf. schéma-bloc) nécessairement ¹ :

$$\underline{A\beta} = 1 \quad \Rightarrow \quad \omega = \omega_0 \text{ et } R_2 = 2R_1$$

[4] p 89 Équation différentielle :

$$\frac{d^2s}{dt^2} + \frac{1}{RC}(3-A)\frac{ds}{dt} + \frac{1}{(RC)^2}s = 0$$

Instabilité si $A \geq 3$ i.e. $R_2 \geq 2R_1$! Interprétation en terme de gain : l'amplificateur compense la gain maximal du passe-bande (1/3).

Exp : lorsqu'on s'éloigne du seuil, on amplifie plusieurs composantes spectrales → signal non sinusoïdal.

Mentionner que l'amplitude des oscillations est fixée par les non-linéarités du système ([5] p 139).

Différents aspects des systèmes bouclés dans cette leçon :

- une rétroaction afin d'assurer un bon suivi de consigne (asservissement) ou le maintien d'une valeur constante (régulation). Il reste de nombreux sujets à aborder, avec notamment les *correcteurs*.
 - un bouclage instable utilisé afin de faire naître des oscillations. Remarquons que l'oscillateur à pont de Wien est un filtre avec un bien piètre facteur de qualité. On fait bien mieux avec un oscillateur à quartz par exemple. Attention on ne se limite pas à l'électronique : un exemple célèbre d'oscillateur *optique* est le laser.
-

1. On peut aussi le voir en raisonnant sur la FTBF "fictive", dont le dénominateur doit nécessairement s'annuler pour avoir une sortie non nulle avec $e = 0$.

23 Aspects analogique et numérique du traitement d'un signal. Étude spectrale.

Niveau CPGE (mélange PCSI, MP et PSI)

Prérequis filtres linéaires (ordre 1, ordre 2), diagramme de Bode, décomposition en série de Fourier d'un signal périodique, comparateur

Références

- [1] *Physique tout-en-un PCSI*, Dunod, 2013.
- [2] *Physique tout-en-un MP | MP**, Dunod, 2014.
- [3] *Physique tout-en-un PSI | PSI**, Dunod, 2017.
- [4] *Cours d'électronique*, Jérémy Neveu (préparation à l'agrégation de Montrouge).

Déjà étudié : filtres linéaires et toute l'électronique analogique appliquée à des signaux sinusoïdaux. Mais les vrais signaux ne sont pas des sinusoïdes (quantité d'information pour le moins limitée). Quels outils l'électronique analogique et - de façon plus moderne - numérique fournissent-elles pour agir sur des signaux et transmettre de l'information ?

Nous utiliserons au cours de cette leçon un outil essentiel pour comprendre l'action des différents éléments sur un signal périodique : la décomposition spectrale.

I – Action d'un filtre linéaire sur un signal périodique

1) Analyse harmonique d'un signal périodique

[2] p 111 Rappel sur la décomposition en série de Fourier. Composante continue, fondamental, harmoniques.

[2] p 114 *Slide* : triangle et créneau, commentaires sur les discontinuités représentées par les composantes hautes fréquences.

2) Action d'un filtre

[2] p 119 Décomposition en série de Fourier + principe de superposition :

$$s(t) = \underline{H}(0) A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} |\underline{H}(n\omega_s)| \cos(n\omega_s t + \varphi_n + \arg(\underline{H}(n\omega_s)))$$

⇒ Représentation utile : diagramme de Bode.

Remarque importante : les fréquences présentes dans le signal de sortie sont les mêmes que dans le signal d'entrée.

Action d'un filtre passe-bas sur un signal créneau

- Choisir R variable (boîte à décades), $C = 0,1 \mu\text{F}$.
- En entrée, créneau de fréquence f fourni par un GBF.
- Faire les cas $f \ll f_c$ et $f > 10f_c$
- * Idem avec un signal triangulaire

[1] p 448 Interprétation à l'aide des diagrammes de Bode. Moyenneur, caractère intégrateur ([2] p 121). *Slides ou au tableau.*

Comment utiliser ces outils pour réaliser la transmission d'un signal? On va voir qu'il y a des contraintes imposées sur les modes de transmission, et on va devoir recourir à des dispositifs non-linéaires.

II – Transmission du signal

1) Nécessité d'une modulation

Idée : transmettre des ondes sonores via des ondes électromagnétiques. Problème de fréquence (pas adaptée à la taille des antennes) ⇒ on va *moduler* un signal électromagnétique adapté au voyage (la *porteuse*) par le signal utile.

- [3] p 149
- [4] p 104

Possibilité de jouer sur les trois paramètres qui décrivent un signal sinusoïdal : amplitude, fréquence, phase.

2) Modulation d'amplitude

Expression mathématique, utilisation d'un multiplieur.
Spectre du signal modulé (*au tableau*).

[3] p 151

3) Démodulation

De même qu'on a utilisé une opération non-linéaire pour moduler, il faut une opération non-linéaire pour démoduler (on veut récupérer une fréquence non présente dans le spectre du signal).

[3] p 155

Principe de la détection synchrone.

Comment stocker un signal? Comment réaliser des opérations mathématiques plus complexes? On arrive à ce qui est concrètement utilisé dans l'électronique moderne : des traitements numériques.

III – Électronique numérique

1) Numérisation d'un signal

[3] p 136

Avantages de la numérisation.

- Définition d'échantillonnage ([3] p 127)
- Principe du CAN ([4] p 129)
- LP23_Echantillonnage_signal_analogique → arriver au critère de Shannon
- Repliement du spectre, justification du critère de Shannon.

*** Observation du repliement de spectre à l'oscilloscope**

2) Filtrage numérique

[2] p 167

Équation aux différences à partir de l'équation différentielle du filtre passe-bas / de la fonction de transfert.

[4] p 144

Python LP23_passebas , commenter les limitations. *Programme de J. Neveu, regarder le schéma de différences finies choisi. Il y a de légères différences...*

Ouverture : richesse des traitements possibles en numérique, parler du CNA. _____

24 Ondes progressives, ondes stationnaires †

Niveau CPGE

Prérequis Mécanique du point, équations différentielles et aux dérivées partielles, * électrocinétique

Références

- [1] *Ondes 2^e année MP-MP* - PC-PC* - PSI-PSI* - PT-PT**, H-Prépa (édition bleue).
- [2] *Cours de physique de Berkeley 3 : Ondes*, Frank Crawford, Armand Colin (1972).
- [3] *Physique Spé. PC*, PC*, Olivier, Gié, Sarmant, Tec & Doc (2000).
- [4] *Physique tout-en-un PC | PC**, M.-N. Sanz, Dunod (2014).

Vidéo YouTube : <https://www.youtube.com/watch?v=kLN2-bCzJb4> à 0 :37.

— Montrer la propagation d'un motif sans modification de celui-ci.

— On peut aussi, s'il y en a de disponible, utiliser un long ressort et faire directement l'**expérience** face au jury. Montrer des ondes longitudinales et transverses.

On entend souvent parler d'ondes : ondes acoustiques, ondes électromagnétiques,... Comment se comportent-elles? Comment les décrire?

On commencera par la "brique élémentaire" : l'onde progressive, sur l'exemple le plus simple d'équation décrivant la propagation d'une onde, via le prisme de la corde vibrante. _____

I – Équation de d'Alembert unidimensionnelle

Onde progressive : propagation d'une perturbation, sans transport de matière mais avec transport d'énergie.

1) Détermination de l'équation d'onde

Modélisation de la corde vibrante :

— Faire un beau schéma au tableau.

[4] p 842 — Hypothèse des petits mouvements, bilan des forces.

— Calcul à l'ordre 1. On obtient l'équation de d'Alembert unidimensionnelle

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0$$

où $c = \sqrt{T_0/\mu}$ est la *célérité*.

[1] p 58 * *Slide* : calcul pour le câble coaxial, pour montrer "l'universalité" de l'équation.

Au moins mentionner qu'on retrouve cette équation dans d'autres domaines : électrocinétique, ondes sonores...

Donner l'équation de d'Alembert 3D, où $\partial^2/\partial x^2$ devient un laplacien.

On se restreint dans la suite à l'équation unidimensionnelle. Cette équation est donc vérifiée par la déformation, quelles sont les solutions? _____

2) Solutions et propriétés

Propriétés de l'équation :

— réversibilité $t \rightarrow -t$

— linéaire : on peut superposer des solutions

[2] p 659 On admet que les solutions générales de l'équation de d'Alembert unidimensionnelle s'écrivent :

[1] p 35

$$y(x, t) = f(x - ct) + g(x + ct)$$

Interprétation des deux termes.

Grâce à la linéarité, solutions particulièrement simples : les ondes progressives planes monochromatiques,

[1] p 36

$$y(x, t) = y_m \cos(\omega t - kx + \varphi) = \text{Re}(y(x, t)) \quad \text{où} \quad \underline{y}(x, t) = \underline{y}_0 e^{j(\omega t - kx)}$$

Tout signal se décompose en une superposition (discrète ou continue) de telles fonctions.

[3] p 662 Relation de dispersion, vitesse des plans équiphase.

La célérité est d'autant plus grande que T_0 est grande (milieu raide) et μ petite (milieu peu inerte). Ce lien entre rappel et inertie est en fait très profond, et au cœur du mécanisme de propagation. —

3) Grandeurs couplées et impédance

L'équation de d'Alembert "cache" la propagation de deux grandeurs couplées, une d'inertie et une de rappel. Rapport entre les deux : impédance.

[1] p 32 Grandeurs couplées pour la corde : $v_y = \partial y / \partial t$ et force transverse $-T_y$. **Attention** la convention pour la définition de T est différente dans [1] et [4]. En suivant [4], on a :

$$\begin{cases} \frac{\partial v_y}{\partial t} = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial(-T_y)}{\partial x} \\ \frac{\partial(-T_y)}{\partial t} = -T_0 \frac{\partial v_y}{\partial x} \end{cases}$$

Interprétation (déformation entraîne variation entraîne...).

[2] p 191 Impédance, calcul pour une OPPH+ : $-T_y = -T_0 \alpha = -T_0 \partial y / \partial x = j k T_0 y$, et $v_y = j \omega y$, d'om :

$$\frac{-T_y}{v_y} = \frac{k T_0}{\omega} = \sqrt{T_0 \mu} \equiv Z$$

[1] p 62 Par superposition, on a cette relation entre T_y et v_y pour toute onde progressive vers les x croissants.

* Mentionner qu'on peut de même faire le calcul pour le câble coaxial, on trouve $Z = \sqrt{\Lambda / \Gamma}$.

Aspect énergétique : on admet les expressions des densités linéiques d'énergie (cf. compo 2009 section I.C.1)

$$e_c(x, t) = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)^2 \quad ; \quad e_p(x, t) = \frac{1}{2} T_0 \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^2$$

Grâce aux équations, on montre que $e = e_c + e_p = \mu v_y^2 = T_y^2 / T_0$: l'énergie se propage à la même vitesse que l'onde.

Jusqu'à présent on ne s'est pas intéressé aux conditions aux limites. S'il y a un point fixe : incompatible avec une solution progressive simple. Boum. —

II – Solution particulière : les ondes stationnaires

1) Découplage temps/espace

Corde de Melde

- Vibreur sur un boy, calé par de lourds poids.
- Tendre la corde avec poulie + masse
- Exciter le vibreur avec un GBF et un ampli de puissance
- Noter la masse linéique et la masse qui tend la corde
- Se placer à un mode propre : il n'y a plus de propagation!

Onde stationnaire : solution d'une équation d'onde pour laquelle les variables de temps et d'espace sont découplées.

$$y(x, t) = f(x)g(t)$$

[4] p 854 Équations sur f et g , solutions en cosinus :

$$y(x, t) = A \cos(\omega t + \varphi) \cos(kx + \psi)$$

[1] p 41 Lien avec les ondes progressives + LP24_Onde_Stationnaire_Ca

Dans l'expérience réalisée, conditions aux limites : $y(0, t) = a \cos(\omega t)$, $y(L, t) = 0$. D'où :

$$y(x, t) = y_0 \cos(\omega t) \frac{\sin[k(L-x)]}{\sin[kL]}$$

La solution diverge pour certaines valeurs de k ! Bon, en réalité pas de divergence grâce à dissipation/non-linéarités.

2) Modes propres de la corde vibrante

Modes propres $k_n = n\pi/L$ avec n entier strictement positif (n négatif équivalent à n positif, et $n = 0$ inintéressant). Fréquences propres.

- Comparer à l'expérience.
- [1] p 42 — Tracé des modes : supposer qu'à la résonance, on peut écrire $y(0, t) \approx 0$ (le vibreur bouge peu). La solution est donc $y(x, t) = A \cos(\omega t) \sin(k_n x)$. On peut tracer les modes, montrer que $\lambda_1 = 2L$ et que de façon générale on a $n + 1$ nœuds pour le mode n .

Équation de d'Alembert : cas le plus simple (propagation sans déformation), mais exact pour EM. D'autres équations d'ondes existent : Klein-Gordon, télégraphistes (câble coaxial avec pertes). Plus généralement, une onde est un *champ scalaire ou vectoriel dont les dépendances spatiales et temporelles sont couplées par une équation aux dérivées partielles (équation d'onde), faisant souvent apparaître une vitesse de propagation.*

Les ondes progressives et stationnaires fournissent des ensembles de solutions équivalents, mais on choisit l'un ou l'autre en fonction des conditions aux limites. _____

25 Ondes acoustiques

Niveau CPGE

Prérequis ondes électromagnétiques, dynamique des fluides, ondes stationnaires

Références

- [1] *Ondes 2^e année MP-MP* - PC-PC* - PSI-PSI* - PT-PT**, H-Prépa (édition bleue).
- [2] *Physique Spé. PC*, PC*, Olivier, Gié, Sarmant, Tec & Doc (2000).
- [3] *Notes de cours sur les fluides*, Marc Rabaud, Préparation à l'agrégation de physique.
- [4] *Physique tout-en-un PC | PC**, M.-N. Sanz, Dunod (2014).

On constate, ne serait-ce qu'en parlant, l'existence d'ondes acoustiques : comment les décrire à l'aide des outils physiques à notre disposition? Peut-on décrire la propagation libre dans l'air? Le fonctionnement des instruments de musique?

Mesure de la vitesse du son dans l'air

- Deux piézoélectriques, règle scotchée au sol, oscilloscope
- Bien mesurer la température
- Longueur d'onde d'environ 1 cm, vitesse du son $\sim 340 \text{ m.s}^{-1}$.

On fait la manip à ce moment afin d'avoir des ODG utilisables lors de la mise en équation.

Onde acoustique : vibration mécanique d'un milieu matériel, qui se propage sous la forme d'ondes grâce à la déformation de ce milieu matériel.

I – Propagation des ondes acoustiques

1) Hypothèses et développement perturbatif

Il faut carburer au début!!

[1] p 93 Pour fixer les idées, on considère un fluide. Description du problème : P, ρ, T, \vec{v} . De quelles équations dispose-t-on?

- conservation de la masse (1 équation)
- équation du mouvement (3 équations)
- bilan thermodynamique (1 équation)
- équation d'état $f(P, \rho, T) = 0$ (1 équation)

On peut donc en théorie résoudre le problème, mais c'est compliqué : approximations.

- *Approximation isentropique* : on néglige tout phénomène dissipatif dans le fluide (cela "remplace" le bilan énergétique).
- [2] p 681 — *Approximation acoustique* : on fait un développement perturbatif

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 \quad ; \quad P = P_0 + P_1 \quad ; \quad \vec{v} = \vec{0} + \vec{v}_1$$

Conservation de la masse (*Slide*)

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = \dots$$

ODG de chaque terme ([1] p 96), on suppose¹ :

$$\|\vec{v}_1\| \ll c_s \quad \text{et} \quad |\rho_1| \ll \rho_0$$

cela revient à dire que les quantités sont "d'ordre 1" et qu'on s'arrête à cet ordre. Préciser que la première hypothèse correspond à des déplacements des molécules petits devant 1 cm, OK.

Le cadre étant fixé, voyons quelle équation de propagation on obtient.

1. On s'aperçoit que l'une seule des deux approximations suffirait... En fait elle sont équivalentes (une fois vue l'impédance). De plus on peut se dire qu'on veut que les termes d'ordre 2 soient négligeables devant tous les termes d'ordre 1.

2) Équation de propagation

[4] p 894 Équation de conservation de la masse à l'ordre 1 : $\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_0 \operatorname{div} \vec{v}_1 = 0$.

[1] p 94 Hypothèse isentropique : $\rho_1 = \rho_0 \chi_S P_1$.
Équation d'Euler (pas de viscosité, on a négligé)

$$\rho \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -\vec{\nabla} P_1$$

Tous les termes se négligent bien sauf $\rho_1 \vec{g}$ devant $-\vec{\nabla} P_1$, on le justifiera plus tard.
On peut finalement écrire les équations couplées :

$$\boxed{\frac{\partial P_1}{\partial t} = -\frac{1}{\chi_S} \operatorname{div} \vec{v}_1 \quad ; \quad \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_0} \vec{\nabla} P_1}$$

[2] p 684 Équation de d'Alembert pour P_1 , expression de c_s . Dire qu'on aurait la même (mais vectorielle) pour \vec{v}_1 . Il faut pour cela utiliser le caractère irrotationnel de l'écoulement, ce serait vu en TD.

3) Résultats

[1] p 99 Vitesse du son pour un gaz parfait :

$$c_s = \sqrt{\frac{\gamma R T_0}{M}}$$

Comparer au résultat de l'**expérience** (attention à la température!). Propagation *non dispersive*. Ce résultat conforte les hypothèses réalisées, mais vérifions-les :

[4] p 897 — comparaison propagation/diffusion thermique; la même approximation permet de justifier l'équation d'Euler.

[2] p 698 — négliger la gravité :

[4] p 931

$$\frac{\|\vec{\nabla} P_1\|}{\rho_1 \vec{g}} \sim \frac{P_1}{\lambda \rho_1 g} = \frac{1}{\lambda \rho_0 \chi_S g} = \frac{c_s^2}{\lambda g}$$

Il faut donc $\lambda \ll 12 \text{ km}$, OK.

[1] p 100 Dans les solides, description différente (pas Euler), on peut montrer $c_s = \sqrt{E/\rho_0}$. ODG.

On a déterminé l'équation des ondes acoustiques. Quelles sont les propriétés de ces ondes? On connaît des outils pour les décrire, comme l'impédance. Cela nous mène aussi à la considération énergétique, afin de faire le lien avec l'audition humaine.

II – Propriétés et aspects énergétiques

1) Structure des ondes sonores planes

Solution en OPPH. Caractère longitudinal des ondes sonores.

Impédance acoustique, qui traduit le couplage entre les champs qui se propagent; calcul pour une OPPH+ :

[3] p 93

[2] p 687

$$Z_{ac} = \rho_0 c_s = \sqrt{\frac{\rho_0}{\chi_S}}$$

ODG ([4] p 902).

Comme pour les autres ondes que l'on connaît, on a regardé les solutions en ondes planes, ce qui a permis de simplement déterminer l'impédance associée. Continuons, par exemple en analogie avec les ondes électromagnétiques, en étudiant les aspects énergétiques de la propagation d'ondes acoustiques.

2) Bilan énergétique

Vecteur de Poynting acoustique, densité d'énergie et bilan¹ :

$$\operatorname{div} \vec{\Pi} + \frac{\partial e}{\partial t} = 0$$

[2] p 689 ce qui permet d'identifier e .

Pour un traitement plus "complet" du terme $P_0 \vec{v}_1$ dans $\vec{\Pi}$ et de l'énergie associée $e_1 = \chi_S P_0 P_1$:

1. Discussion thermodynamique intéressante dans [1] p 106.

- au cours de la leçon, dire qu'on ne les considère pas car de moyenne temporelle nulle
- pour être plus rigoureux, suivre [4] pp 902-905

Si on souhaite relier ces considérations à l'audition humaine, il faut comme en optique caractériser l'énergie reçue par un récepteur (intensité ou éclairement).

3) Intensité acoustique

Suivre [4] p 908.

- Définition de l'intensité sonore et en décibels. Caractère logarithmique de l'oreille.
- Seuils d'audibilité, de douleur. ODG, ODG, ODG. *Slide* : zone d'audition de l'oreille humaine.
- Pour des ODG utiles, cf. [4] p 929.

Toute la discussion précédente correspondait in fine à une propagation libre, sans conditions aux limites particulières. Cela ne correspond pas à certains cas de production des sons, comme les instruments à vent.

III – Acoustique et instruments de musique

1) Réflexion et transmission

- [1] p 110 Justifier rapidement la continuité de la vitesse et de la pression.
- [4] p 1005 *Slide* : coefficients de réflexion/transmission en amplitude puis en énergie.
- [4] p 1009 ODG air/eau.

2) Ondes sonores stationnaires

Suivre [1] p 112, [4] p 917.

- Tuyau à extrémité ouverte : surpression nulle au bout donc $Z = 0$. Si l'extrémité est bouchée, on a un nœud de débit et $Z = +\infty$.
- On s'attend à avoir des ondes stationnaires, avec à chaque extrémité un nœud ou un ventre selon que le tuyau soit bouché ou non.
- [Vidéo](#) tube de Kundt (explication [1] p 114).
Les endroits avec beaucoup de particules correspondent aux ventres de la vitesse. Les stries supplémentaires correspondent à des harmoniques haute fréquences.
- On observe bien la différence entre le tuyau ouvert des deux côtés (flûte) et ouvert seulement d'un côté (clarinette). Ces analogies proviennent de la compo A 2009.
- Donner le tableau récapitulatif de [4] p 920. Noter que le timbre des instruments à anche est donc très différent car il y a moins d'harmoniques.
- *Modélisation plus fine, avec les vraies ondes émises : Reconstitution d'un instrument de musique à vent cylindrique à anche simple, BUP n°907.*

Ouverture : caractère très compliqué des instruments de musiques (tout un sujet d'étude). Anche simple ou double, perce des instruments à vent (conique pour cornet, cylindrique pour trompette), etc.

26 Propagation avec dispersion

Niveau L2

Prérequis équation de d'Alembert, électrocinétique, ondes EM dans le vide, battements, analyse de Fourier

Références

- [1] *Physique tout-en-un PC - PSI*, M.-N. Sanz, Dunod (2004).
- [2] *Propagation des ondes, vitesse de phase - vitesse de groupe*, B. Lahaye, BUP n°649.
- [3] *Notes de cours d'hydrodynamique*, Marc Rabaud
http://www.fast.u-psud.fr/~rabaud/NotesCoursL3_FIP.pdf
- [4] *La physique par la pratique*, Baptiste Portelli, Julien Barthes, H&K (2005).
- [5] *Propagation des ondes*, Étienne Thibierge. [\[Lien\]](#)
- [6] *Ondes 2^e année MP-MP* - PC-PC* - PSI-PSI* - PT-PT**, H-Prépa (édition bleue).

Attention convention

Dans [5], les conventions pour les ondes complexes sont :

$$e^{i(kx-\omega t)}$$

Il faut donc faire **très attention** et rétablir les signes manquants.

On a vu d'Alembert, par exemple pour des ondes EM dans le vide. Cela correspond à des solutions $f(x-ct)$: *propagation d'un signal à la vitesse c , sans déformation.*

Nous allons voir que la réalité est bien plus complexe.

Propagation d'un pulse dans un câble coaxial [6] p 58

- GBF ultramoderne ou générateur de fonctions + câble 50 m
- On observe de l'atténuation et de la dispersion!

I – Introduction : propagation dans un câble coaxial

1) Modélisation

Câble coaxial sans pertes Slide avec le schéma¹ (si on voulait justifier le modèle à constantes réparties : considérations d'électromagnétisme).

[5] p 8 Calcul, on obtient d'Alembert : propagation sans déformation, ni atténuation.

[6] p 59

[5] p 32 **Modèle avec pertes** Slide : nouveau schéma. Bien justifier chaque ajout.

Admettre l'équation des télégraphistes, qu'on obtient de la même façon que dans le cas sans pertes.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = (\Lambda g + \Gamma r) \frac{\partial u}{\partial t} + r g u$$

Nouvelle équation d'onde → nouveaux comportements? _____

2) Propagation dans un câble avec pertes

Suivre [5] p 33 pour les calculs, et [1] p 672.

- Décomposition en OPPH
- Passage en complexes, on remarque que k doit dépendre de ω de façon plus compliquée que simplement linéaire, et que le vecteur d'onde peut être complexe

1. Au programme de PSI : "Ondes de tension et de courant dans un câble coaxial sans pertes modélisé comme un milieu continu caractérisé par une inductance linéique et une capacité linéique. Impédance caractéristique."

- Relation de dispersion, amener les parties réelle et imaginaire de k et ce qu'elles représentent : propagation et absorption ([5] p 34)

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 - i \frac{r}{\Lambda \omega}\right) \left(1 - i \frac{g}{\Gamma \omega}\right)$$

- Définition de *dispersion* : vitesse de phase dépendante de ω , et *absorption* : distance caractéristique δ non nulle. On peut calculer :

$$v_\varphi \simeq c \left(1 - \frac{r}{\Lambda} \frac{g}{\Gamma} \omega^2\right)$$

- *Remarque* : comme le calcule [1] p 675, il y a de la dispersion à "l'ordre deux" (pour $r \ll \Lambda \omega$ et $g \ll \Gamma \omega$)

Les différentes composantes spectrales ne se déplacent plus à la même vitesse + ondes planes non réalistes physiquement. On va développer le modèle du paquet d'ondes pour décrire proprement la propagation dans un milieu dispersif.

II – Paquets d'ondes, vitesse de groupe

1) Modélisation d'un signal : paquet d'ondes

Phénomène de battements connu : on superpose deux ondes sinusoïdales → zones de grande amplitude par rapport à d'autres. Pour "localiser" un signal (et donc obtenir un signal réel, d'extension temporelle et spatiale limitées), il va donc falloir élargir son spectre.

Définition d'un paquet d'ondes : superposition continue¹ d'OPPM qui vérifient la relation de dispersion.

[1] p 678
[5] p 18

$$\underline{u}(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \underline{A}(\omega) e^{i(\omega t - k(\omega)x)} d\omega$$

et $u(x, t) = \text{Re}(\underline{u}(x, t))$. Pour un paquet d'ondes, extension spectrale pas trop grande autour de ω_0 .

2) Dispersion et vitesse de propagation

DL au premier ordre :

$$k(\omega) = k_0 + (\omega - \omega_0) \left(\frac{dk}{d\omega}\right)_{\omega=\omega_0} + \mathcal{O}((\omega - \omega_0)^2)$$

- [1] p 682 L'enveloppe se propage à la *vitesse de groupe*. Définition. Mentionner que ce qui nous intéresse est en fait la partie réelle de k pour la propagation, donc une définition plus complète serait :

$$v_g = \frac{d\omega}{d\text{Re}(k)}$$

propagation_avec_dispersion.py pour visualiser vitesse de phase et vitesse de groupe.

* **Étalement du paquet d'ondes** Deux options :

- Pousser gentiment le DL à l'ordre deux, dire qu'on ne peut pas trop aller plus loin ([1] p 682).
- Déterminer l'équation de l'enveloppe, c'est du Schrödinger ([4] p 227-228, [5] p 41).

Programme Python LP26_dispersion.py : visualisation de différentes évolutions selon la relation de dispersion.

En guise d'illustration, appliquons ce formalisme à l'étude des ondes de surface, exemple riche en illustrations.

III – Application : ondes de surface

Discussions dans [2] et [3].

1. Cet aspect *continu* est crucial : une somme discrète de composantes de Fourier correspond à une fonction réelle périodique (décomposition en série de Fourier), qui reste d'extension spatio-temporelle infinie.

1) Analyse dimensionnelle

Paramètres : $\omega, k, h, \rho, g, \gamma$. 6 grandeurs, 3 dimensions \implies 3 paramètres adimensionnés.

— Remarque : on se place dans le cas d'une interface eau/air par exemple, donc un des ρ est négligeable.

— On isole h par le paramètre kh .

— Si pas de gravité, on trouve $\omega^2 \sim \frac{\gamma}{\rho} k^3$. Si pas de tension superficielle, on trouve $\omega^2 \sim gk$.

— On prend comme deuxième paramètre sans dimension $\frac{\omega^2}{gk}$, il reste $k^2 \frac{\gamma}{\rho g} = (kl_c)^2$. Idée : on veut mettre ω dans un seul paramètre, et le dernier va permettre de comparer gravité et capillarité.

La vraie relation de dispersion est¹ :

$$\omega^2 = gk \tanh(kh) \left[1 + \frac{\gamma}{\rho g} k^2 \right]$$

2) Étude de la dispersion

[3] p 73

On distingue différents régimes :

— En *eau peu profonde*, $kh \ll 1$ (et donc $kl_c \ll 1$ puisque $l_c \sim$ qqqs mm) d'où

$$\omega = \sqrt{ghk}$$

Propagation non dispersive!

— En *eau profonde*, $kh \gg 1$ donc $\tanh(kh) \simeq 1$ et on distingue :

— si $\lambda \gg l_c$ ($kl_c \ll 1$), $\omega^2 \simeq gk$. Il s'agit des ondes de gravité en eau profonde, i.e. la houle. Alors

$$v_\varphi = \sqrt{\frac{g}{k}} \text{ et } v_g = \frac{v_\varphi}{2}.$$

— si $\lambda \ll l_c$ ($kl_c \gg 1$), $\omega^2 \simeq \frac{\gamma k^3}{\rho}$. C'est le domaine des ondes capillaires. Dans ce cas $v_\varphi = \sqrt{\frac{\gamma k}{\rho}}$

$$\text{et } v_g = \frac{3}{2} v_\varphi.$$

[2] p 305

Tracé général de v_φ et v_g . Vitesse minimale de propagation.

Slide : photons de [2], interprétation. Lire [4] p 224-227.

[4] p 224

* Formule de Rayleigh, dispersion normale/anormale.

Ouverture : Autres exemples : propagation dans un milieu conducteur (plasma dilué, métal). Ou parler de dispersion "effective" avec la propagation guidée. _____

Pour la culture

Lire [4] p 231 pour la limite de la description en vitesse de groupe (vitesse du signal, etc.).

1. Comme précisé précédemment, c'est la relation de dispersion pour deux fluides 1 et 2, 1 au-dessus de 2, avec $\rho_1 \ll \rho_2$.

27 Propagation guidée des ondes

Niveau Licence

Prérequis Ondes EM dans le vide, relations de passage pour le champ EM, ondes acoustiques

Références

- [1] *Propagation des ondes*, Étienne Thibierge. [\[Lien\]](#)
[2] *Propagation guidée des ondes acoustiques dans l'air*, R. Moreau, BUP n°742.
[3] *Tout-en-un MP · MP** [ancien programme], Dunod (2004).
[4] *Physique Spé : PC*, PC*, Stéphane Olivier, Hubert Gié et Jean-Pierre Sarmant, Tec & Doc, 2000.

Onde électromagnétique sphérique : décroissance en $1/r$, intensité en $1/r^2$ dans le vide (donc sans absorption) → c'est pas génial pour transmettre des signaux à longue distance.

On va chercher à *guider* des ondes pour les transmettre sur de plus longues distances. Commençons par une modélisation volontairement simple pour dégager les phénomènes physiques importants.

I – Guidage d'ondes électromagnétiques

1) Configuration à deux plans métalliques parallèles

Au tableau : faire un beau schéma de deux plans parallèles avec les axes.

[1] p 51 Équation de propagation, comme dans le vide :

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0}$$

En écrivant explicitement les équations de Maxwell, mettre en évidence le groupe TE et le groupe TM, découplage ici¹ grâce à l'invariance selon y .

Conditions aux limites : annulation de E_x , E_y et B_z en $z = 0$ et $z = a$. Il n'y a pas annulation des autres composantes : possibilité de charges et courant surfaciques.

Pour la suite, on va s'intéresser à un mode TE.

2) Étude d'un mode transverse électrique

[1] p 53 Ansatz complexe pour le champ électrique :

$$\vec{E}(x, z, t) = \underline{E}(z) e^{i(\omega t - \beta x)} \vec{u}_y$$

Attention, on prend la convention de phase opposée à [1].

On écrit d'Alembert, introduction de $\frac{\omega^2}{c^2} - k_{\parallel}^2 = k_{\perp}^2$. Résolution, on obtient :

$$\vec{E}_p = E_{0,p} \sin\left(\frac{p\pi z}{a}\right) \cos(\omega t - k_{\parallel} x) \vec{u}_y$$

[3] p 557 et la relation de dispersion :

$$k_{\parallel}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \left(\frac{p\pi}{a}\right)^2$$

Souligner que ce sont les conditions aux limites qui amènent la quantification.

[1] p 54 Décomposition du champ en deux *vraies* ondes planes. Petit schéma de [3] avec les vecteurs d'onde,
[3] p 562 pour teaser l'interprétation géométrique.

Étudios plus en détail cette relation de dispersion particulière.

3) Relation de dispersion

Plusieurs commentaires :

- [1] p 56 — Existence d'une pulsation de coupure pour le mode p
- [3] p 559 — *Slide* : relation de dispersion du guide plan-plan. Identifier (pour le groupe TE, en réalité il y a aussi le groupe TEM mais pas dans le guide rectangulaire, donc on n'en parle pas) la zone sans propagation, monomode et multimode.
- Choix des dimensions du guide ([1] p 57, [3] p 566).
- [1] p 50 — Vitesse de phase, vitesse de groupe. Dispersion intramodale ($v_\varphi(\omega)$) et intermodale ($v_\varphi(p)$). * Remarque sur $v_\varphi > c$, pas grave car la vitesse de l'énergie est ici la vitesse de groupe (revoir la démo dans [3] p 561)
- [1] p 54 — Préciser que pour le calcul du champ \vec{B} , on ne **peut pas** appliquer la relation de structure des ondes planes puisque ce **n'est pas** une onde plane, il faut utiliser Maxwell-Faraday. * *Slide* : calcul de \vec{B} .
- [3] p 558 — En fait on pourrait appliquer la relation de structure des ondes planes sur chacune des ondes planes de la décomposition "géométrique" !
- Mentionner qu'on aurait aussi pu étudier des modes TM (ne pas parler du mode TEM, qui n'existe pas pour le guide rectangulaire, vive les mensonges par omission).

Remarquons que le champ n'est cependant pas confiné dans la direction (Oy), cet exemple précédent permet d'introduire la physique sur un exemple pas hyper réaliste. Ce souci de réalisme va être géré dans le paragraphe suivant.

4) Généralisation au guide rectangulaire

Au tableau : petit schéma clair.

- On pourrait traiter ce guide de la même façon que précédemment (d'ailleurs les solutions précédentes conviennent, ce sont les modes TE_{p0}), on arrive à une relation de dispersion :
- [1] p 57
 - [3] p 564

$$\kappa_{\parallel}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \left(\frac{p\pi}{a}\right)^2 - \left(\frac{q\pi}{b}\right)^2$$

Application au banc hyperfréquence (pour avoir un petit calcul avec des vraies valeurs).

On a mis en évidence des caractéristiques du guidage d'ondes qui ne sont en fait pas propres à l'électromagnétisme : pulsation(s) de coupure, propagation monomode ou multimode, dispersion...

Étudions ainsi un guide d'ondes acoustique, sans réaliser tous les calculs mais en utilisant une méthode "géométrique" partant de la superposition d'ondes planes. Cette méthode mettra particulièrement en évidence les annulations issues de la superposition d'ondes (annulations nécessaires pour vérifier les conditions aux limites), sans se noyer dans le formalisme global.

II – Étude semi-quantitative d'un guide d'ondes acoustique

Attention, ne pas aller trop loin dans l'analogie, les ondes étant de nature différente (les ondes acoustiques sont longitudinales). Ce qui fait que ça marche, c'est qu'en utilisant des ondes planes on ne s'intéresse in fine qu'à des plans d'ondes et des directions de propagations repérées par \vec{k} , et ça c'est universel.

1) Observations expérimentales

Propagation d'un train d'ondes dans un tube cylindrique [Poly TP Ondes I]

- Montrer qu'il y a différents pics
- * Mesurer un temps de propagation
- Ne pas oublier de retrancher le temps intrinsèque émetteur/récepteur (mesuré en préparation)
- * Montrer que l'amplitude des pics dépend de l'excitation. Suivre [2] p 395

Différents modes de propagation, avec des vitesses de propagation différentes, ça ressemble bien à ce qu'on a vu avant.

- [1] p 58 — Conditions aux limites, mode fondamental (onde plane).
-

1. Dans le cas général, les groupes TE et TM forment une base des modes de propagation, cf. [1] p 66; ici ils se découplent complètement grâce à l'invariance.

Pour étudier la propagation d'autres modes, considérons la superposition de deux ondes planes inclinées par rapport à l'axe de propagation, et symétriques par rapport à cet axe (comme les OPPH de la première partie!).

2) Méthode géométrique

Suivre [1] p 59-62.

— *Slide* : plans d'onde d'une onde plane. Bien expliquer les notations :

$$\vec{k} = k\vec{u} = \begin{cases} k_x = k \cos\theta \\ k_y = 0 \\ k_z = k \sin\theta \end{cases}$$

On superpose une deuxième onde plane réfléchie par rapport à la direction (Oz) : $k'_x = k_x$; $k'_z = -k_z$ soit $\theta \rightarrow \theta' = -\theta$. *Slide* : superposition.

- Par linéarité, on somme les vitesses. *Au tableau* : faire le schéma de l'un des superpositions (par exemple pour la vitesse totale $\vec{V} \parallel +\vec{u}_x$). *Slide* : autres superpositions. On obtient donc des plans Π_x où la vitesse est portée par \vec{u}_x , et des plans Π_z où elle est portée par \vec{u}_z .
- Revenir sur la *slide* de superposition, on a compris pourquoi il y avait ces plans $\Pi_{x,z}$.
- *emph* *Au tableau* : (ou *slide* si pas de temps) calcul de

$$d = \frac{\lambda}{4 \sin\theta}$$

et périodicité

$$\lambda_g = \frac{\lambda}{\cos\theta}$$

— Avec $k_{\parallel} = 2\pi/\lambda_g$, on obtient :

$$k_{\parallel}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \left(\frac{p\pi}{a}\right)^2$$

[2] p 390 Généralisation au guide rectangulaire puis cylindrique, retour sur l'expérience.

Rappeler les grands messages de la propagation guidée : conditions aux limites \implies quantification \implies différents modes de propagation, qui sont accessibles ou non à une onde de fréquence donnée selon les dimensions du guide.

Possibilité d'une approche purement géométrique (et c'est ce qu'on fait lorsqu'on étudie des fibres optiques en sup). Parlant de fibres optiques, elles sont un autre exemple de guide d'ondes (électromagnétiques dans le domaine optique) extrêmement important dans la société de l'information. Lutte nécessaire contre la dispersion, notamment intermodale (ce qui est apparemment compensé dans une fibre à gradient d'indice).

Cornet acoustique : un exemple intéressant à connaître, qui ne s'inscrit pas bien dans ce plan de leçon mais qu'on peut revoir. Il est traité dans [4] p 768.

28 Ondes électromagnétiques dans les milieux diélectriques †

Niveau L3

Prérequis ondes électromagnétiques dans le vide, oscillations forcées, étude macroscopique des diélectriques (polarisation, équations de Maxwell), optique géométrique, spectroscopies (chimie)

Références

- [1] *Electromagnétisme 4*, Bertin, Faroux, Renault, Dunod (1984).
- [2] *Tout-en-un PC · PC** [ancien programme], M-N Sanz. Dunod.
- [3] *Relativité et électromagnétisme*, Jean-Michel Raimond ([Lien](#)).
- [4] *Tout-en-un Physique PC | PC* 4^e édition*, Dunod (2016).

Déviation et dispersion de lumière blanche par un prisme

QI + condenseur + fente + prisme (sur élévateur) + écran.

Des ondes électromagnétiques peuvent se propager dans un diélectrique (ici le verre/quartz), on observe une déviation (connue en optique géométrique) et une dispersion (comportement différent selon la fréquence). L'étude de la propagation d'ondes dans les milieux diélectriques va permettre de retrouver ces caractéristiques.

I – Propagation d'ondes dans un DLHI

Soumis à un champ électrique, un milieu diélectrique se *polarise* : apparition de dipôles induits, description macroscopique par la densité volumique de moments dipolaires, \vec{P} .

1) Réponse d'un milieu à un champ électrique sinusoïdal

[2] p 715-716

Champ électrique sinusoïdal $\underline{E} \propto e^{i\omega t}$.

[1] p 75-79

Milieu *linéaire*. Matrice susceptibilité puis milieu *homogène* et *isotrope* :

$$\begin{aligned}\vec{P}(M, t) &= \epsilon_0 \left[\underline{\chi}_e(M, \omega) \right] \vec{E}(M, t) && \text{linéaire} \\ &= \epsilon_0 \left[\underline{\chi}_e(\omega) \right] \vec{E}(M, t) && \text{homogène} \\ &= \epsilon_0 \underline{\chi}_e(\omega) \vec{E}(M, t) && \text{isotrope}\end{aligned}$$

$\underline{\chi}_e(\omega)$ susceptibilité électrique (complexe¹). Permittivité diélectrique puis permittivité relative $\epsilon_r = \frac{1 + \underline{\chi}_e}{1}$.

Maintenant qu'on a la réponse en régime sinusoïdal forcé, il ne manque qu'un ingrédient pour obtenir la propagation d'ondes : les équations de Maxwell.

2) Pseudo-onde plane progressive monochromatique

Rappel des relations (description en termes de charges et courants liés) $\rho_p(M, t) = -\text{div}\vec{P}(M, t)$, $\vec{J}_p = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$.

Slide : Équations de Maxwell dans un milieu diélectrique *parfait* ($\rho_{\text{libres}} = 0$). Pseudo-OPPH, attention \vec{k} est complexe.

Au tableau :

$$\vec{k} \cdot \vec{E} = 0 \quad ; \quad \vec{k} \cdot \vec{B} = 0 \quad ; \quad \vec{k} \wedge \vec{E} = \omega \vec{B} \quad ; \quad \vec{k} \wedge \vec{B} = -\omega \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$$

[1] p 202

Relation de dispersion, structure des ondes².

Prendre direction de propagation \vec{u}_z , $\vec{k} = k \vec{u}_z$ avec $k = k' - ik''$. *Slide* : expression des champs.

1. Retard à la polarisation → déphasage → $\underline{\chi}_e$ complexe, de même pour $\underline{\epsilon}$. **Convention champs en $e^{+i\omega t}$ donc $\underline{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon''$.**
2. Tout ressemble à l'EM dans le vide, mais cette fois-ci la relation de structure n'est vraie que pour les champs *complexes* (puisque \vec{k} est complexe)!

On va introduire une grandeur particulièrement pratique pour la description des diélectriques, et qui fera bien le lien avec les notions d'optique.

3) Indice complexe

[1] p 216 Définition de l'indice complexe : réfraction et extinction. Vitesse de phase $v_\varphi = \frac{c}{n'}$. Vitesse de groupe, formule de Rayleigh. * Dispersion normale et anormale.

[3] p 329 Vecteur de Poynting (*slide*) : loi de Beer-Lambert!

[1] p 204

Il faut désormais développer un modèle microscopique pour décrire les matériaux et donner des valeurs à $\chi_e(\omega)$.

II – Modèle microscopique d'un milieu diélectrique

Rappel : dipôles induits dus aux nuages électroniques, aux noyaux dans les molécules et à l'alignement de dipôles permanents.

Attention : dans toute cette partie, bien orienter le message vers les "ondes". Si l'on étudie telle ou telle chose, c'est pour voir la dispersion ou l'absorption des ondes, pas pour la beauté intrinsèque de l'étude des milieux diélectriques.

1) Polarisation électronique

[1] p 85-89 Modèle de l'électron élastiquement lié. *Slide* : justification des termes.

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + \gamma m \frac{d\vec{r}}{dt} + m\omega_0^2 \vec{r} = -e\vec{E}$$

Préciser que l'on néglige la contribution magnétique (e^- non relativiste) + variations spatiales de \vec{E} .

Dipôle $\vec{p} = -e\vec{r}$, polarisabilité :

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}$$

ODG de ω_0 et γ ([2]). *Slide* : graphes (préciser que γ est la largeur de la bande d'absorption, et que $Q \gg 1$ vu les ODG, [3] p 259).

Susceptibilité dans un milieu dilué $\chi(\omega) = N\alpha(\omega)$.

Apport de la mécanique quantique :

$$\chi(\omega) = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \sum \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2}$$

[3] p 270 f_i "force d'oscillateur" par la ressemblance frappante avec une somme d'oscillateurs.

2) Polarisation atomique et d'orientation

Polarisation atomique : déplacement des noyaux dans les molécules (degrés de liberté de rotation-vibration). Même modèle¹, mais $\omega_{0a} \sim 10^{13}$ rad.s⁻¹.

[1] p 90-91 Polarisation d'orientation pour des molécules polaires. Avec un retard exponentiel (modèle de Debye), on trouve :

$$\chi'_{or}(\omega) = \chi_{or}(0) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad ; \quad \chi''_{or}(\omega) = \chi_{or}(0) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

3) Susceptibilité totale

Slide : Graphe complet de la susceptibilité (exemple de l'eau).

— Identifier IR, UV, visible.

— Par rapport à une bande de largeur γ , si $\omega \ll \omega_0$ alors $\chi \in \mathbb{R}$ i.e. " \vec{P} suit \vec{E} "; si $\omega \simeq \omega_0$ alors χ'' augmente énormément; si $\omega \gg \omega_0$ alors $\chi \simeq 0$ et le milieu ne réagit plus.

— Valeurs en zéro qui s'additionnent.

1. Pour les polarisabilités électronique et atomique, si pas de symétrie sphérique dans la molécule (comme $\langle O = C = O \rangle$), $\vec{p} = \epsilon_0 [\alpha] \vec{E}$. Pour des fluides ou milieux amorphes on moyenne et $\vec{p} = \frac{1}{3} \epsilon_0 \text{Tr}[\alpha] \vec{E}$.

Cette courbe est simple et utile pour comprendre, et elle représente bien la réalité. Voyons justement des courbes expérimentales.

Slide : courbes expérimentales. Utiliser plutôt le [site](#).

- Courbes de l'eau : différence eau liquide / glace : polarisation d'orientation.
- On voit qu'il y a énormément de pics. Prévisible car différents modes de vibration, etc. Relier cela aux spectres IR ou UV-visible.
- Courbe de l'éthanol ([lien](#)) : identifier des pics d'absorption et comparer au spectre IR (à chercher sur spectral database, C₂H₆O). Bandes associées à OH, CH, etc.

Dans le domaine optique, pour des milieux transparents comme l'eau, seule la polarisabilité électronique intervient et pas d'absorption.

4) Dispersion dans le domaine optique

[1] p 206 Dans le domaine optique, loin d'une zone d'absorption, formule de Cauchy à partir de l'électron élastiquement lié (avec différents types d'électrons + mécanique quantique) :

$$n^2 = 1 + \sum_i D_i + \frac{\sum_i D_i}{\lambda^2} + \dots = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$

[1] p 207 On pourrait étudier des milieux denses : traitement plus compliqué mais on arrive au même développement limité! \Rightarrow on explique la dispersion observée dans le prisme.

* Aspects énergétiques de la propagation

Ne pas la traiter, simplement pour la culture.

Difficulté de faire proprement un bilan énergétique (champs nivelés, etc.). Besoin d'un modèle microscopique.

[1] p 219 Relation $\langle \vec{\Pi} \rangle = v_g \langle u_{\text{tot}} \rangle \vec{u}$.

Remarque sur la propagation de l'énergie

[1] p 219 (exercice 5)

Dans une zone sans absorption, avec des charges élastiquement liées ($\chi = \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \equiv \frac{A}{\omega_0^2 - \omega^2}$) :

$$\langle \vec{\Pi} \rangle = v_g \langle u_{\text{tot}} \rangle \vec{u} = v_g \left\langle u_{\text{cin}} + u_{\text{pot}} + \epsilon_0 \frac{E^2}{2} + \frac{B^2}{2\mu_0} \right\rangle \vec{u}$$

Dans le détail, $\langle \vec{\Pi} \rangle = \frac{1}{2} nc \epsilon_0 E_0^2 \vec{u}$, $n = \sqrt{1 + \frac{A}{\omega_0^2 - \omega^2}}$ et $v_g = nc \left[1 + \frac{A\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \right]^{-1}$. En notant u_{em} la densité d'énergie du champ électromagnétique (dans le vide) :

$$\langle u_{\text{cin}} \rangle = \frac{\epsilon_0 E_0^2}{4} \frac{A\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} ; \quad \langle u_{\text{pot}} \rangle = \frac{\epsilon_0 E_0^2}{4} \frac{A\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} ; \quad \langle u_{\text{em}} \rangle = \frac{\epsilon_0 E_0^2}{4} \left[2 + \frac{A}{\omega_0^2 - \omega^2} \right]$$

On ne peut pas simplement calculer l'énergie électromagnétique "totale" en remplaçant ϵ_0 par ϵ dans la densité d'énergie électromagnétique. Cela fonctionnerait si ϵ ne dépendait pas de ω ... Sinon on peut appliquer la formule ([1] p 257, corrigé de l'exercice 6) :

$$u_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \epsilon E_0^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\omega}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{d\omega} \right)$$

L'étude de la propagation d'ondes dans des milieux diélectriques comme l'air ou le verre a permis, en s'intéressant au cas des fréquences optiques, de retrouver le cadre des lois de l'optique géométrique et la déviation par un prisme.

[4] p 1046 Il resterait en toute rigueur à traiter l'interface entre des milieux diélectriques, mais c'est complètement analogue à l'interface avec un conducteur par exemple. On retrouve les lois de Snell-Descartes, et ça n'apporte pas grand-chose de le voir par rapport à la transmission/réflexion entre deux milieux d'impédances¹ différentes.

Ouverture : milieux non homogènes ($\text{div}(\epsilon \vec{E}) = 0$), anisotropes (biréfringence).

1. Pour un milieu d'indice n , l'impédance $Z = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon}} \propto 1/n$.

29 Ondes électromagnétiques dans les milieux conducteurs

Niveau CPGE

Prérequis propagation des ondes EM dans le vide, diffusion thermique, absorption, dispersion

Références

- [1] *Physique tout-en-un MP·MP**, M.-N. Sanz, Dunod (2004).
 [2] *Physique tout-en-un PC | PC* 4^e édition*, M.-N. Sanz, Dunod (2016).
 [3] *Physique des Solides*, Ashcroft & Mermin, EDP Sciences, 2002.
 [4] *Moteurs et transformations électriques*, Jérémy Neveu.
 [5] *Physique Spé. PC*, PC*, Olivier, Gié, Sarmant, Tec & Doc (2000).

On a vu la propagation dans le vide, cependant il existe un autre type de milieu très important dans lequel ces ondes se propagent autour de nous : les milieux conducteurs.

Au tableau : Milieu conducteur = milieu comportant des charges libres, susceptibles de se déplacer sur une échelle macroscopique. (Ex : métaux, solutions électrolytiques,...)

On commence par ce qui s'avèrera être un modèle assez simple, et extrêmement présent dans l'Univers : le plasma

I – Propagation dans les plasmas dilués

1) Présentation du modèle

Définition d'un plasma. Exemples (naturels et artificiels), parler déjà de l'ionosphère.

[1] p 513 Hypothèses simplificatrices : électrons non relativistes ($v \ll c$), peu dense (pas d'interactions entre charges hormis le champ électromagnétique global).

[2] p 1001 Propagation d'une OPPH¹ : $\underline{\vec{E}}(z, t) = \underline{\vec{E}}_0 e^{i(\omega t - kz)}$.

Le milieu, qui contient des charges libres, va réagir au passage de l'onde sous forme de densité ρ et \vec{j} , réagissant ainsi sur le champ électromagnétique via les équations de Maxwell.

2) Conductivité complexe

Équation du mouvement pour une famille de porteurs (n, q, m, \vec{v}) :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = q\vec{E} + q\vec{v} \wedge \vec{B}$$

[1] p 514 Simplifications :

- Particules non relativistes → pas de terme magnétique
- Champ électrique quasi-uniforme pour un porteur de charge

Conductivité complexe :

$$\underline{\vec{v}} = -i \frac{q}{m\omega} \underline{\vec{E}} \implies \underline{\vec{j}} = nq\underline{\vec{v}} = \underline{\gamma} \underline{\vec{E}} \quad \text{où} \quad \underline{\gamma} = -i \frac{nq^2}{m\omega} \underline{\vec{E}}$$

On peut donc négliger $\gamma_{\text{ions}} \ll \gamma_e$.

[2] p 1004 On réécrit la première loi de réponse :

$$\underline{\vec{j}} = -i \frac{ne^2}{m\omega} \underline{\vec{E}} = -i \varepsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\omega} \underline{\vec{E}}$$

où $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}}$ pulsation plasma.

* Remarque : quadrature de phase donc $\langle \vec{j} \cdot \vec{E} \rangle = 0$.

Seconde loi de réponse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0 \implies \dots \implies (\omega^2 - \omega_p^2) \underline{\rho} = 0$$

1. **Attention**, il s'agit de la convention de phase de [2], mais l'opposé de celle de [1].

donc on prendra toujours $\rho = 0$.

Dernier ingrédient : les équations de Maxwell! _____

3) Relation de dispersion

[1] p 516 Équations de Maxwell-Faraday et Maxwell-Ampère, obtention de la relation de dispersion de Klein-Gordon :

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

Nouvelle relation par rapport à d'Alembert → nouveaux comportements! _____

II – Régimes de propagation dans un plasma

1) Cas $\omega > \omega_p$

[2] p 1019 Propagation avec dispersion, milieu transparent. Vitesse de phase, vitesse de groupe :

$$v_\varphi \times v_g = c^2$$

[1] p 519 * Structure de l'onde (même relation que dans le vide, mais valable uniquement pour des OPPM).
* Aspects énergétiques : $\langle \vec{\Pi} \rangle = v_g \langle u \rangle \vec{u}_z$.

2) Cas $\omega < \omega_p$

[2] p 1006 \underline{k} est (en fait depuis le début a priori) complexe! $\underline{k} = \pm i/\delta$, choix du signe.
Ondes évanescente de pulsation sub-plasmique :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left(-\frac{z}{\delta}\right) \exp(i\omega t)$$

[1] p 521 Aspect énergétique : $\langle \vec{\Pi} \rangle = \vec{0}$, réflexion totale.
Application à l'ionosphère.

Passons aux milieux conducteurs les plus importants au quotidien : les métaux. Toute l'étude précédente ne va pas s'avérer complètement inutile... _____

III – Propagation dans les métaux

1) Lois de réponse

[3] p 12 Modèle de Drüde. Expliquer qu'il y a des collisions avec le réseau (plus précisément, ce modèle très simple "fonctionne" si l'on considère des collisions avec les *défauts* du réseau), durée moyenne entre collisions τ , on peut montrer en exercice que cela revient à une force phénoménologique de frottement :

[2] p 1007
$$m \frac{d\langle \vec{v} \rangle}{dt} = -e\vec{E} - \frac{m}{\tau} \langle \vec{v} \rangle$$

Mêmes approximations qu'auparavant : électrons non relativistes donc pas de terme magnétique¹ ni de dépendance spatiale de \vec{E} .

Différences par rapport au plasma :

- réseau d'ions *fixes*, mais en fait on avait considéré les ions fixes précédemment
- surtout, interactions décrites par une force type frottement fluide

ODG de $\tau \sim 10^{-14}$ s.

[2] p 1008 Conductivité complexe :

$$\underline{\gamma} = \frac{\frac{ne^2\tau}{m}}{1 + i\omega\tau} = \frac{\gamma_0}{1 + i\omega\tau} = \gamma_{\text{plasma}} \frac{1}{1 - \frac{i}{\omega\tau}}$$

Désormais, deux fréquences : $\omega_p \sim 10^{16}$ rad.s⁻¹ et $1/\tau \sim 10^{14}$ rad.s⁻¹.

[4] p 7 On ne détaille pas mais on a aussi $\rho = 0$ (sauf pour $\omega = \omega_p$).
Différents domaines :

1. Petite arnaque : en fait, et comme précédemment d'ailleurs, on ne peut justifier qu'a posteriori, lorsqu'on voit que $B \sim E/c$ reste globalement vérifié.

- domaine *optique* si $\omega \gg 1/\tau$, électrons non freinés, on retrouve un modèle de plasma. Là deux domaines selon que $\omega < \omega_p$ (ondes évanescentes, éclat métallique) ou $\omega > \omega_p$ (zone de transparence des métaux).
- domaine *ohmique* si $\omega \ll 1/\tau$, c'est-à-dire toutes les fréquences usuelles en électronique!

Étudions donc ce nouveau domaine, d'une importance capitale en TP. _____

2) Domaine ohmique

Dans ce domaine, $\underline{\gamma} \simeq \gamma_0$. Relation de dispersion (suivre [5] p 533 mais directement dans le cas ohmique) :

$$\underline{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - i\mu_0\gamma_0\omega \simeq -i\mu_0\gamma_0\omega$$

[2] p 1022 ODG pour prouver que le premier terme est négligeable. Cela correspond à l'équation de diffusion :

$$\Delta \vec{E} = \mu_0\gamma_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

Effet de peau, épaisseur de peau. *Slide* : ODG de δ . Évoquer le modèle du conducteur parfait.

* Application : four micro-ondes [5] p 781.

[2] p 1024 Expression du champ électrique. Ce n'est pas une onde évanescence puisqu'elle se propage, mais c'est une onde amortie.

* Aspect énergétique : amortissement exponentiel du vecteur de Poynting.

[4] p 9 *Slide* : récapitulatif des 3 régimes.

Ouverture : traitement quantique de la conduction électrique. _____

30 Rayonnement dipolaire électrique

Niveau CPGE (MP)

Prérequis Ondes électromagnétiques dans le vide, dipôle électrostatique, énergie électromagnétique, électron élastiquement lié

Références

- [1] *Physique Spé : PC*, PC*, Stéphane Olivier, Hubert Gié et Jean-Pierre Sarmant, Tec & Doc, 2000.
 [2] *Physique Tout-en-un MP · MP**, M-N Sanz, Dunod (2004).
 [3] *Électromagnétisme 3*, BFR.
 [4] *Électromagnétisme - Fondements et applications 4^e édition*, José-Philippe Pérez.
 [5] *Physique tout-en-un MP | MP* 3^e édition*, Dunod (2017).
 [6] *Cours d'électronique*, Jérémy Neveu (préparation à l'agrégation de Montrouge).
 [7] *Physique Spé. MP*, MP et PT*, PT*, Tec & Doc (2000).

On a étudié les ondes électromagnétiques, sans s'intéresser à leurs sources. Qui plus est, on a considéré des ondes planes dont la réalité physique était discutable.

On va ici regarder un modèle simple d'émetteur, qui va donner une nouvelle réalité au concept d'onde plane.

I – Modèle du dipôle électrique oscillant

Modèle d'émetteur : ensemble neutre de charges ponctuelles q_i animées de vitesses \vec{v}_i . Moment dipolaire électrique :

[1] p 728
 [4] p 373
 [2] p 575

$$\vec{p}(t) = \sum_i \overrightarrow{OA_i} = q \overrightarrow{NP} = qa \cos(\omega t) = p_0 \cos(\omega t) \vec{u}_z$$

où N et P sont les barycentres des charges négatives et positives, $q = \sum_{q_i > 0} q_i$.

Slide : schéma des coordonnées utilisées.

Deux approximations, réalistes, qui vont se répercuter dans le calcul du champ rayonné. \vec{E} et \vec{B} en $M(r, \theta, \varphi)$ à t résultent de la superposition des champs créés par les q_i en A_i à un instant antérieur. Donc \vec{E} et \vec{B} dépendent de :

- l'atténuation spatiale en $1/A_i M$, $1/A_i M^2, \dots$
 → **approximation dipolaire** $a \ll r$, d'où $A_i M \simeq r$.
- retard à la propagation : dépend des sources $\vec{v}_i \left(t - \frac{A_i M}{c} \right) \simeq \vec{v}_i \left(t - \frac{r}{c} \right)$ si

$$\frac{A_i M}{c} = \frac{r}{c} + \delta t \quad \text{avec} \quad \delta t \sim \frac{a}{c} \ll T \iff a \ll \lambda$$

→ **approximation non relativiste** (en effet équivalent à $a\omega \ll c$ i.e. $v \ll c$)

Modèle du dipôle électrique oscillant [5] p 644

$$\vec{p}(t) = qa \cos(\omega t) \vec{u}_z = p_0 \cos(\omega t) \vec{u}_z \quad \text{avec} \quad \begin{cases} a \ll r \\ a \ll \lambda \end{cases}$$

Remettre une couche sur ce que permettent ces approximations : on compare les distances à r , et les phases à 1.

[1] p 728

Exemple : atome, ou plutôt lampe spectrale (noyau + électron), ODG. Antennes pour la diffusion radio, on n'a pas $a \ll \lambda$, mais on décompose en petits éléments pour lesquels le modèle du dipôle oscillant s'applique.

Dans le cadre de ce modèle, on peut calculer les champs rayonnés (sources → potentiels → champs), mais ce n'est pas d'un intérêt incroyable. On va plutôt étudier l'expression des champs et discuter les résultats physiques associés.

II – Champ rayonné

1) Expression dans la zone de rayonnement

[5] p 645 **Étude des symétries** Invariance par rotation autour de (Oz) + plan de symétrie de la distribution $(M, \vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$.

[3] p 227-228 **Expression des champs** *Slide* : expression complète des champs. Elles sont en accord avec l'étude des symétries, et on a bien approximé les distances par r et les retard en r/c .

[3] p 228 Ordre de grandeur des termes p/r^3 , etc. Définir la **zone de rayonnement** $r \gg \lambda$, dans laquelle on peut simplifier l'expression des champs (à réécrire *au tableau*) :

[1] p 730

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{\mu_0 \sin \theta}{4\pi r} \ddot{p}\left(t - \frac{r}{c}\right) \vec{u}_\theta \quad ; \quad \vec{B}(\vec{r}, t) = \frac{\mu_0 \sin \theta}{4\pi r c} \ddot{p}\left(t - \frac{r}{c}\right) \vec{u}_\varphi \quad \text{pour } r \gg \lambda \gg a$$

2) Propriétés du champ

[1] p 731 Commentaires physiques :

- anisotropie : rayonnement nul dans l'axe du dipôle, maximal dans la direction orthogonale
- rôle du retard de propagation
- décroissance en $1/r$, que l'on reliera ensuite aux considérations énergétiques
- polarisation rectiligne

[2] p 580 — structure locale d'onde plane! Cela donne une certaine réalité physique aux ondes planes.

On peut aller encore plus loin dans l'interprétation des propriétés, en considérant les aspects énergétiques associés.

III – Aspects énergétiques

1) Puissance rayonnée

[2] p 582 Calcul du vecteur de Poynting.

$$\vec{\Pi} = \frac{\mu_0}{16\pi^2} \frac{\sin^2 \theta}{c r^2} \ddot{p}^2 \left(t - \frac{r}{c}\right) \vec{u}_r$$

[5] p 649 Retour sur l'anisotropie, indicatrice de rayonnement (*Slide*).

[1] p 733 Puissance totale rayonnée à travers une surface de rayon $r \gg \lambda$, formule de Larmor :

[2] p 582

$$\langle \mathcal{P} \rangle = \frac{\mu_0 \langle \ddot{p}^2 \rangle}{6\pi c} = \frac{\mu}{12\pi c} p_0^2 \omega^4$$

- Discuter de la conservation de l'énergie
- Résultat plus général¹ (le vrai théorème de Larmor) : toute particule chargée accélérée rayonne $\langle \mathcal{P} \rangle = \frac{\mu_0}{6\pi c} q^2 \langle a^2 \rangle$.

[7] p 517 Ce résultat général permet d'expliquer le rayonnement de multiples sources : antennes, rayonnement thermique, rayonnement synchrotron, etc. mais aussi la diffusion de la lumière dans le ciel! ____

2) Application : diffusion Rayleigh

Lire [4] p 382 pour aller un peu plus loin.

[1] p 735 On reprend en fait l'exemple de l'atome → électron élastiquement lié. Dire que c'est déjà vu, on a simplement :

$$m\ddot{\vec{r}} = -m\Gamma\dot{\vec{r}} - m\omega_0^2\vec{r} - e\vec{E} \quad \Rightarrow \quad \underline{\underline{\vec{p}}} = -e\vec{r} = \frac{e^2}{m} \frac{\vec{E}}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\gamma\omega} \simeq \frac{e^2}{m\omega_0^2} \vec{E}$$

(Si pas le temps, juste dire qu'on des dipôles avec p_0 constant dans le visible)

[1] p 735 Puissance rayonnée $\propto \omega^4$, donc

[2] p 584

$$\frac{\langle \mathcal{P}_{\text{violet}} \rangle}{\langle \mathcal{P}_{\text{rouge}} \rangle} = \dots = 16$$

1. Une démonstration : on associe à la particule chargée une particule de charge opposée fixe en O , et on a formé un dipôle. On raisonne alors par superposition.

Diffusion Rayleigh dans la cuve

- Discuter des couleurs observées
- Polarisation du "faisceau de première diffusion"

[1] p 736

Revenir sur la polarisation + polarisation du ciel.

Ouverture : application technologique majeure du rayonnement dipolaire (attention, on n'a plus forcément $a \ll \lambda$), les antennes.

À revoir pour les questions

- Développement multipolaire pour une distribution, cf. page Wiki en.
Intéressant : le moment n -polaire est indépendant de l'origine si tous les moments précédents sont nuls, pas dans le cas contraire.
De plus, *tous les champs* décroissent en $1/r$ dans la zone de rayonnement (conservation de l'énergie). Cependant, les préfacteurs font que le terme quadripolaire sera bien négligeable devant le terme dipolaire le cas échéant.
- **Revoir l'ARQS sous toutes ses formes** ([6] p 12)
- Diffusion de Mie, etc.

31 Présentation de l'optique géométrique à l'aide du principe de Fermat

Niveau L3

Prérequis Optique géométrique, optique ondulatoire, mécanique analytique (formulation lagrangienne)

Références

- [1] *Optique et physique ondulatoire*, BFR.
- [2] *Optique, fondements et applications*, José-Philippe Pérez (7^e édition).
- [3] *Travaux dirigés d'Optique, Optique géométrique*, Clément Sayrin.
- [4] *Ondes lumineuses*, René-Jean Champeau, Renaud Carpentier et Ivan Lorgeré, De Boeck (2009).
- [5] *La Physique par la pratique*, B. Portelli et J. Barthes. H& K.
- [6] *Qu'est-ce que l'optique géométrique ?*, Luc Dettwiller, Dunod (1990).

Objectif : retrouver les lois de l'optique géométrique à partir d'un principe variationnel (de même qu'en mécanique on retrouve Newton à partir du "principe de moindre action").

Slide : énoncé historique de Fermat.

On va donner une formulation plus moderne de ce principe, et voir les conséquences que l'on peut en tirer.

I – Principe de Fermat et premières conséquences

1) Cadre de l'optique géométrique

[4] p 5

Optique géométrique : on considère la lumière comme un ensemble de *rayons lumineux* indépendants, courbes le long desquelles l'énergie se propage¹.

Vitesse de la lumière dans ce milieu $v = \frac{c}{n}$ où n est l'indice optique.

Hypothèses de travail :

- milieu linéaire, transparent et isotrope (pas de biréfringence)
- milieu pas nécessairement homogène
- cependant, variations de n sur des échelles grandes devant λ

$$\frac{\lambda}{n} \|\vec{\nabla} n\| \ll 1$$

L'optique géométrique est le domaine des *très faibles longueurs d'onde*, ce qui permet notamment de négliger la diffraction. Mentionner que cette hypothèse de faible variation est en réalité très profonde pour faire le lien avec l'optique ondulatoire (elle permet de considérer des ondes quasi-planes, pour lesquelles tout marche bien).

[2] p 5

[1] p 79

Hypothèse fondamentale de l'optique géométrique

Les variations spatiales relatives des champs sont négligeables sur un domaine de l'ordre de la longueur d'onde. ([1] p 72, [4] p 32, [6] p 60)

Cette hypothèse de faible variation apparaît naturellement lorsqu'on déduit l'optique géométrique de l'optique ondulatoire. Dans le cadre de cette leçon, on fixe simplement la règle "optique géométrique = petites longueurs d'onde".

Puisqu'ici on ne construit pas l'optique géométrique à partir de l'optique ondulatoire, il n'y a pas lieu d'écrire cette faible variation pour les champs \vec{E} et \vec{B} , ou l'amplitude a dans un modèle scalaire de l'optique :

$$\frac{\lambda}{E_x} \|\vec{\nabla} E_x\| \ll 1 \quad ; \quad \dots$$

mais il faut garder en tête que c'est une hypothèse du modèle.

1. On choisit donc ici la définition de rayon lumineux comme ligne de champ du vecteur de Poynting. Elle coïncide avec la caractérisation qui vient plus tard (courbes orthogonales aux surfaces d'ondes) pour des milieux isotropes. Cf. remarque de [5] p 160.

2) Énoncé du principe

Entre deux points A et B , temps de parcours le long d'une courbe (abscisse curviligne s , faire un petit schéma) :

$$\tau_{AB} = \int_A^B dt(s) = \int_A^B \frac{ds}{v(s)} = \frac{1}{c} \int_A^B nds = \frac{L_{AB}}{c}$$

On a introduit le *chemin optique*, qui est la grandeur communément utilisée (car c 'est une longueur, et c 'est ce qui se transpose bien en optique ondulatoire).

Principe de Fermat : Entre deux points A et B atteints par la lumière, le chemin effectivement suivi est celui qui rend le chemin optique *stationnaire*.

[3], [2] p 18 Qu'entend-on par stationnaire? *Au tableau* : schéma d'une courbe AB avec déformation ([4] p 7 ou [2] p 18), puis :

$$\delta L = \delta \left(\int_A^B nds \right) = \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad \text{où} \quad \varepsilon = \|\vec{\delta P}\|_{\max}$$

Pourquoi stationnaire et non minimal (comme la formulation initiale)? Certes ce sera très souvent le chemin minimal, mais parfois le chemin optique peut être constant (miroir elliptique) ou maximal (miroir concave). *Simplement le mentionner, et être prêt pour les questions. Très bon [lien](#) pour ce point.*

Lien avec les principes variationnels vus en mécanique analytique : extrémalisation de l'action. C'est un autre point de vue sur la mécanique (par rapport aux lois de Newton), extrêmement fécond en physique (formulation lagrangienne de la relativité générale, de toute la théorie quantique des champs...).

Comment appréhender ce principe variationnel? Permet-il de retrouver toute l'optique géométrique? Commençons par deux conséquences rapides, qui constituent usuellement des principes compris dans la définition des rayons lumineux. _____

3) Deux conséquences directes

Ces deux premières propriétés, capitales, permettent surtout de se familiariser à la notion de chemin optique et de stationnarité.

[2] p 20 **Propagation rectiligne en milieu homogène** Milieu homogène $n(s) = n_0$. Alors :

$$L_{AB} = n_0 \int_A^B ds = n_0 \widehat{AB}$$

\Rightarrow (AB) est une droite.

Retour inverse On démontre que $L_{AB} = L_{BA}$, si l'un est stationnaire alors l'autre aussi.

Montrons maintenant que ce principe permet de retrouver les lois de l'optique géométrique, en commençant par les fondamentales lois de la réfraction et de la réflexion. _____

II – Lois de l'optique géométrique

1) Lois de Snell-Descartes

Résultat intermédiaire Pour démontrer la stationnarité d'un trajet de la lumière, on va regarder des trajets voisins. En milieu homogène, ce seront des segments, et $L_{AB} = nAB$. Il est donc très important de déterminer la variation de longueur d'un segment lorsqu'on déplace ses extrémités.

[2] p 21, [3] Démonstration de

$$dAB = \vec{u} \cdot (d\vec{B} - d\vec{A})$$

(Faire le schéma de [1] p 100 mais la démonstration de [3])

Loi de la réfraction Suivre [2] p 21, [1] p 102 :

$$n_1 \vec{u}_1 - n_2 \vec{u}_2 = \alpha \vec{N}$$

On en déduit les deux lois de Descartes pour la réfraction. *Slide* : schéma avec les notations.

Loi de la réflexion C'est exactement pareil, sauf que $n_1 = n_2$. On obtient ainsi $\sin i = \sin r$, le rayon réfléchi étant dans le plan d'incidence.

Le principe de Fermat permet donc de retrouver les lois de Snell-Descartes, qui forment la pierre fondatrice de l'optique géométrique (telle qu'enseignée désormais en CPGE). Mais le principe de Fermat va plus loin, précisément grâce à cette notion de chemin optique. On va ainsi jeter un premier pont vers l'optique ondulatoire, ce qui permettra d'appréhender efficacement la formation des images.

2) Théorème de Malus

[1] p 103 Définition de surface d'onde¹ (surface équi-chemin optique). En milieu homogène \rightarrow sphère, suffisamment loin \simeq plan.

Théorème de Malus : Après un nombre quelconque de réflexions ou de réfractions, les rayons lumineux sont orthogonaux aux surfaces d'onde.

[1] p 104 Pour une source ponctuelle, surface d'onde = sphère, les rayons lumineux proviennent du centre de la sphère, OK. Démonstration avec le principe de Fermat.

Ce théorème forme un pont avec l'optique ondulatoire, le concept de surface d'onde (surface équi-phase en optique ondulatoire) étant bien retrouvé. Notons que ce théorème fournit une autre définition des rayons lumineux si on se donne les surfaces d'onde.

Autre démonstration de Malus, plus simple mais appliquant Fermat de manière moins pédestre (donc moins dans le message de la leçon) : [5] p 160.

Pour se rapprocher de ce qui est intéressant techniquement (= conception d'instruments d'optique), une question : un instrument peut-il former une image nette d'un objet (= stigmatisme)? Ces notions peuvent encore une fois être abordées par le principe de Fermat.

3) Formation des images : stigmatisme

Autre possibilité pour gagner du temps : ne pas faire Malus et suivre l'argument du stigmatisme de [3] – qui revient à faire Malus sans le dire en fait. À voir, mais faire le lien avec l'optique ondulatoire me semble assez important.

[1] p 110 *Slide :* définition du stigmatisme (rigoureux). Démonstration dans le cas A et A' réels² :

$$L_{AA'} = \text{cste}$$

Déjà vu en optique géométrique "classique" : peu de systèmes rigoureusement stigmatiques³; mais dans les conditions de Gauss on a un stigmatisme approché ("démonstration" [1] p 128, ne pas la faire mais la connaître).

[1] p 147 * Relation de conjugaison du dioptré sphérique via le principe de Fermat. On peut en déduire la lentille (ne pas le faire ici) [1] p 152.

Le principe de Fermat a ainsi permis de retrouver toute l'optique géométrique classique en milieux homogènes séparés par des dioptrés. Mais la puissance du principe variationnel est de fournir un outil continu, particulièrement commode pour traiter la propagation en milieu hétérogène.

III – Propagation dans un milieu non homogène

Équation des rayons

[3], [5] p 161 "Lagrangien optique" (prendre celui de [4] en paramétrisant la courbe avec un scalaire u), démonstration de l'équation des rayons ("loi fondamentale de l'optique géométrique") :

[4] p 12

1. Si on était parti de l'optique ondulatoire, la surface d'onde serait définie comme une surface équi-phase, et pour des ondes quasi-planes on démontre bien que les deux définitions coïncident ([4] p 38). En effet on a bien orthogonalité entre \vec{k} et les surfaces équi-phases puisque $\nabla\psi = \vec{k}$ ([4] p 33).

2. Il faudrait en toute rigueur mettre aussi une sphère autour de A , cf. [4] p 48. En effet trop proche de A ou A' la condition d'ondes quasi-planes n'est plus vérifiée et l'optique géométrique n'est plus trop justifiée. Il y a notamment des phases supplémentaires ([4] p 50). Comme le mentionne [2] p 29, la vision ondulatoire d'un point image consiste en une région d'état interférentiel exceptionnellement constructif (et au voisinage interférences destructives car phase variant n'importe comment).

3. Miroir plan, miroir elliptique pour les foyers, miroir parabolique entre infini et foyer; points de Weierstrass pour le dioptré sphérique; cf. [2] p 31-32.

$$\frac{d}{ds} \left(n \frac{d\vec{r}}{ds} \right) = \frac{d}{ds} (n\vec{u}) = \vec{\nabla} n$$

Démonstration modulable, ne pas forcément tout détailler une fois qu'on a écrit Euler-Lagrange. *Noter la remarque intéressante de [6] p 62 qui montre en quoi cette équation explique qu'on ait pu depuis l'Antiquité établir les lois de l'optique géométrique sans aucun début de notion d'électromagnétisme.*

[2] p 11
[5] p 162

Passage en base locale de Frenet pour obtenir :

$$\frac{n}{R} = \vec{e}_N \cdot \vec{\nabla} n$$

La concavité du rayon est donc tournée dans le sens de $\vec{\nabla} n$, ce qui explique très simplement le phénomène de mirage! *Slide* : illustrations.

Déviations d'un faisceau laser par un gradient de concentration [2] p 12

- Mettre du sucre au fond de la cuve.
- Si le jury est taquin sur le passage faisceau laser / rayon lumineux, dire que l'onde gaussienne fournit un exemple d'onde quasi-plane, et les conditions de l'approximation de l'optique géométrique sont vérifiées pour $z > 0$ ([4] p 245).

-
- Principe de Fermat = principe variationnel permettant de retrouver toute l'optique géométrique.
 - Outil particulièrement commode pour l'optique en milieu non homogène.
 - L'équation des rayons permet d'établir une analogie très féconde avec la mécanique ([2] p 10, [5] p 163), reliant force et gradient d'indice optique. Cela permet de réinterpréter l'expérience de déviation du faisceau laser (ou le phénomène de mirage), et donne des outils performants pour chercher des invariants extrêmement utiles, par exemple pour la propagation dans une fibre optique.
-

Fibre optique à gradient d'indice

Résultats très intéressants pour la culture :

- En suivant [5] p 183, on montre l'existence de deux invariants de la trajectoire (analogie mécanique : p_z et moment cinétique), notés C_1 et C_2 .
- [6] p 119 précise l'existence de deux types de rayons :
 - les rayons méridiens si $C_2 = 0$, qui sont étudiés dans [2] p 208 et [3] (exercice V). Ces rayons fixent la condition de guidage et l'ouverture numérique.
 - les rayons obliques, confinés entre r_{\min} et r_{\max} comme montré dans [5] p 186. L'analogie mécanique permet de prévoir que ces rayons s'enroulent en hélice autour de l'axe Oz , hélice de pas constant et de rayon variable ([5] p 184-185).

Fondement de l'optique géométrique par l'optique ondulatoire

Message important : on prend des ondes quasi-planes et on tombe sur l'optique géométrique. L'eikonale coïncide à une constante près avec le chemin optique, c'est magnifique!

$$\vec{\nabla} \psi = \vec{k} = \frac{n\omega}{c} \vec{u} \implies \vec{\nabla} \left(\frac{c}{\omega} \psi \right) = n\vec{u}$$

On définit l'eikonale ^a $\mathcal{S}(\vec{r}) = \frac{c}{\omega} \psi$, et on a donc l'équation eikonale :

$$\vec{\nabla} \mathcal{S}(\vec{r}) = n\vec{u}$$

Cette équation se déduit de l'électromagnétisme pour des ondes quasi-planes, cf. [4] p 33 et [6] p 59 (meilleure démonstration à mon goût).

^a. Attention inversion de ω et c dans [4] p 39!

32 Microscopies optiques

Niveau Licence

Prérequis Optique géométrique, diffraction (dont critère de Rayleigh), fluorescence

Références

- [1] *Combination Methods with Phase Contrast*, Mortimer Abramowitz et Michael W. Davidson. [\[Lien\]](#)
- [2] *La cohérence de la lumière et l'imagerie des tissus du corps humain*, Claude Boccara, BUP n°927.
- [3] *La microscopie confocale*, Philippe Cochard. [\[Lien\]](#)
- [4] *Optique, une approche expérimentale et pratique*, S. Houard, De Boeck (2011).
- [5] *La technique du contraste de phase*, Alfred Kastler, BUP n°367-369.
- [6] *Introduction to phase contrast microscopy*, Douglas Murphy et al. [\[Lien\]](#)
- [7] *Introductory confocal concepts*, Stephen Paddock et al. [\[Lien\]](#)
- [8] *Travaux dirigés d'Optique*, Clément Sayrin.
- [9] *Optique expérimentale*, Sextant.
- [10] *Introduction to fluorescence microscopy*, Kenneth Spring et al. [\[Lien\]](#)

Microscope : appareil permettant d'étudier des détails microscopiques à une échelle macroscopique.

[4] p 154 Petit historique : utilisation systématique de lentilles grossissantes à la fin du XVI^e siècle. On veut : bon grossissement¹, bonne résolution, image fidèle (pas de défauts).

I – Principe général du microscope

1) Dispositif

Slide : schéma du microscope.

Présentation du microscope

Lampe QI + filtre antithermique + microscope incliné + lentille 65 cm accolée à l'oculaire.

- Présentation du dispositif
- Observations qualitatives : ça grossit, on peut changer d'objectif (ce qui change le grossissement)

Idée : on grossit l'image, puis on l'envoie à l'infini pour le confort d'observation.

- [1] p 155
- Objectif : objet $AB \rightarrow$ image A_1B_1 intermédiaire, agrandie, renversée. Bon grossissement et faible encombrement : lentille de courte focale, objet près du foyer.
 - Oculaire : $A_1B_1 \rightarrow \infty$, A_1 confondu avec F_2 .
 - * On place l'œil au niveau du cercle oculaire.

La grandeur qui nous intéresse en premier : le pouvoir grossissant (= à quel point on a grossi l'image).

2) Grossissement commercial

Définition du grossissement commercial.

Mesure du grossissement commercial d'un microscope [9] p 54

Préciser le calcul de θ , θ_m et $G_c = \theta/\theta_m$.

Démonstration de $G_{c,mic} = |\gamma_{ob}| \times G_{c,oc}$: ne pas suivre [8], appliquer Thalès dans les triangles F'_1O_1B' et $F'_1A_1B_1$ pour obtenir :

$$\gamma_{ob} = \frac{-A_1B_1}{AB} = -\frac{\Delta}{f'_1}$$

Exp : comparaison valeurs indiquées/expérience.

1. Essayer de dire autre chose que grossissement en fait, par exemple "agrandissement" ou "pouvoir grossissant".

Pourquoi on ne fait pas des grossissements aussi grands que possible? Il y a le problème de la résolution : avoir une très grosse image non résolue, ce n'est pas très utile.

3) Limites du microscope

[4] p 160 **Limite de résolution** Définition (*Slide* : critère de Rayleigh). Diffraction¹ par l'objectif (appuyer sur le message : c'est l'objectif qui est important)!

$$AB_{\min} = \frac{0,61\lambda}{n \sin u} = \frac{0,61\lambda}{\omega_0}$$

ω_0 ouverture numérique, donner la valeur de celle de l'objectif utilisé (**exp**).

Comment améliorer cette limite? Objectifs à immersion, qui règlent de plus des problèmes de réfraction qui feraient partir les rayons. On choisit une huile $n = 1,518$ très proche du verre $n = 1,515$.

On veut donc augmenter u pour avoir une bonne résolution (comme toujours, les rayons fort inclinés fixent la résolution), mais on va quitter l'approximation de Gauss!

Aberrations des lentilles

- [4] p 161 — correction des aberrations chromatiques avec verre de champ et verre d'œil (*Slide* : schéma)
Voir aussi la discussion de [4] p 126.
- [4] p 160 — * corrections pour l'objectif afin de revenir dans l'approximation paraxiale

Dans la pratique on va pouvoir rencontrer des difficultés selon l'échantillon observé. Notamment en biologie, on peut avoir des échantillons transparents non colorés, on est mal partis pour les observer avec un microscope classique.

II – Microscopie par contraste de phase

Suivre [8] ("Diffraction 2"), les calculs en réels sont faits dans [5].

Détails sur le microscope à contraste de phase

- Éclairage de Köhler : il permet d'éclairer l'échantillon de manière uniforme, et de ne pas avoir le filament superposé à l'échantillon (ce que l'on fait habituellement pour avoir la meilleure luminosité).
Solution : faire l'image de la source sur le diaphragme d'ouverture du condenseur (ici le "condenser annulus"), qui est dans le plan focal objet du condenseur.
- L'anneau de phase est placé dans le plan focal image de l'objectif, et c'est bien le plan de Fourier (on a bien un éclairage parallèle^a sur l'échantillon). Ce système conjugue ainsi le "condenser annulus" et le "phase plate". Par ailleurs l'objectif fait l'image de l'échantillon sur l'écran.
- Pour bien comprendre le schéma, il faut voir que les traits sont des *rayons* (le coloriage entre traits est en fait plus perturbant qu'autre chose), et lorsqu'ils se recoupent on peut voir où est formée l'image de tel ou tel objet.
- Sur [6] il est question des faisceaux S (surround), D (diffracted) et P (particle). Il faut se souvenir que $P = S + D$, et les codes couleurs sont différents mais sur la *Slide* S correspond au jaune et *D* au rouge. cf. Cours de M. Dahan sur le site de Ressources.

^a. Ce qui est bizarre est que la source est ici un anneau et pas un point, mais bon on est bien dans le plan focal objet du condenseur.

Objet de phase :

$$\underline{s}_0 = V_0 e^{i\omega t} \rightarrow \underline{s} = \underline{s}_0 e^{i\varphi}$$

Si on ne fait rien, sur l'écran $I = I_0$. Pour $\varphi \ll 1$, $\underline{s} \simeq \underline{s}_0 + i\underline{s}_0\varphi$.

- Strioscopie : on coupe \underline{s}_0 , donc on obtient $I = I_0\varphi^2$. Problèmes : contraste très faible $\varphi^2 \ll \varphi \ll 1 +$ pas de différence $\pm\varphi$.

1. Remarquons que pour un photorécepteur donné, la limite de résolution peut aussi être due à la densité de capteurs. Par exemple pour l'œil, la limite de résolution est due à la densité de cônes (mais apparemment cela coïncide avec la limite de diffraction).

- Contraste de phase : s_0 retardé de $-\pi/2$ (lame de verre d'épaisseur $n\lambda + \lambda/4$ par exemple), on obtient $I \approx I_0(1 - 2\varphi)$. Alors $\mathcal{C} = |2\varphi|$. Prix Nobel pour Zernike en 1953.

Présenter en parallèle le schéma pour expliquer.

Slide : schéma du dispositif. Vidéo Youtube : <http://toutestquantique.fr/champ-sombre-et-contraste/>

Slide : cellules gliales humaines avec et sans contraste de phase ([6]). Avantages : méthode non destructive, non intrusive. On peut observer du vivant!

Les échantillons observés précédemment sont des lames minces, donc des échantillons prélevés sur du vivant (et, du coup, morts). Pour observer le vivant dans son évolution, il faudrait résoudre deux problèmes :

- récupérer la lumière issue de parties spécifiques (membranes¹, etc.) des tissus. On peut exploiter pour cela les propriétés de liaison spécifique de protéines.
- observer un échantillon 3D (donc en épaisseur). En microscopie classique, un échantillon épais perturberait l'observation!

On fait du tout-en-un, avec la microscopie confocale laser à fluorescence. _____

III – Microscopie confocale laser à fluorescence

Slide : schéma du microscope.

Explications dans [2,3,7,10].

Fluorescence : fluorophores dans l'échantillon (qui se fixent spécifiquement). Confocale laser : image point par point.

Slide : vidéo de toutestquantique

- Description point par point
- Importance du miroir dichroïque ([10]). C'est là l'intérêt de la fluorescence : on peut facilement éliminer la lumière diffusée.

* Problème du photoblanchiment.

Ouverture : méthodes non optiques, comme le microscope à effet tunnel, ou le microscope électronique. _____

1. Mentionnons à ce propos un gros problème du contraste de phase : la formation de *halos* autour des zones mise en évidence. Une explication possible est que chaque point forme (en diffraction) une figure d'Airy. L'essentiel de la lumière est concentré dans la tache centrale, mais on peut aussi considérer le premier anneau, qui a une phase opposée (cf. l'amplitude en sinc. Aussi ce halo va-t-il interférer de manière contraire à l'essentiel de l'objet, et former un halo clair autour d'une zone sombre (ou un halo sombre autour d'une zone claire selon qu'on soit en contraste positif ou négatif).

33 Interférences à deux ondes en optique

Rapports de jury

- Dans cette leçon doivent apparaître les problèmes liés aux détecteurs (moyennes quadratiques) et aux sources (processus d'émission et nature des ondes émises), conduisant à la nécessité d'utiliser des montages interférométriques pour obtenir un terme de corrélation. Les phénomènes de localisation sont souvent mal formulés ou ignorés.
- L'illustration expérimentale de la notion de cohérence est indispensable. La notion de cohérence n'est pas un point annexe mais **un point central** de cette leçon.
- Les approximations mises en œuvre dans les calculs de différence de marche doivent être justifiées a priori.

Niveau CPGE

Prérequis optique géométrique, ondes électromagnétiques, modèle scalaire des ondes lumineuses, modèle des trains d'onde

Références

- [1] *Physique Tout-en-un PC-PC**, Dunod (nouveau programme).
 [2] *Optique expérimentale*, Sextant.
 [3] *TD : Interférences, notion de cohérence*, Clément Sayrin.
 [4] *Optique physique et électronique*, Daniel Mauras.

Phénomènes ondulatoires habituels autour de nous : il suffit d'écouter deux musiciens accorder leurs instruments pour entendre des battements, dus à la superposition des deux ondes sonores.

Pourtant la lumière autour de nous n'interfère pas tant que ça, on n'est pas frappés au quotidien par ces phénomènes... Les phénomènes d'interférences en optique nécessitent donc des conditions d'observation particulières, que nous allons nous attacher à décrire.

I – Superposition de deux ondes lumineuses

1) Intensité vibratoire résultante

[1] p 714 Deux ondes lumineuses monochromatiques issues de deux sources S_1 et S_2 : calcul pour arriver à

$$\begin{aligned} I(M) &= I_1(M) + I_2(M) + I_{12}(M) \\ &= I_1(M) + I_2(M) + \langle \vec{E}_{01} \cdot \vec{E}_{02} \cos[(\omega_1 + \omega_2)t - \varphi_1(M, t) - \varphi_2(M, t)] \rangle \\ &\quad + \langle \vec{E}_{01} \cdot \vec{E}_{02} \cos[(\omega_1 - \omega_2)t - \varphi_1(M, t) + \varphi_2(M, t)] \rangle \end{aligned}$$

la moyenne étant faite sur $T_{\text{détecteur}}$, et avec ¹

$$\Delta\varphi(M, t) = \frac{2\pi}{\lambda_0} \delta(M) + \varphi_{10}(t) - \varphi_{20}(t)$$

Conditions d'interférences, puisqu'on a au mieux $T_d > 10^{-10}$ s :

1. mêmes pulsations $\omega_1 = \omega_2 = \omega$
2. polarisations non orthogonales (\rightarrow on revient au modèle scalaire de la lumière)
3. différence de phase à l'origine constante

On parle alors de *sources mutuellement cohérentes*. On comprend pourquoi on n'a pas d'interférences tout autour de nous (modèle des trains d'ondes) : polarisations et phases à l'origine aléatoires, moyenne nulle puisque $T_{\text{œil}} \approx 0,1$ s.

[1] p 717 **Formule de Fresnel** Puisque $I_1 = \frac{1}{2} E_{01}^2$, idem pour I_2 , on obtient pour deux sources mutuellement cohérentes :

$$I(M) = I_1(M) + I_2(M) + 2\sqrt{I_1(M)I_2(M)} \cos \Delta\varphi(M)$$

On a donc $I \neq I_1 + I_2$. Comment cela se traduit-il sur un écran?

1. Attention, on a $\Delta\varphi(M) = \frac{2\pi}{\lambda} (S_1M - S_2M) = \frac{2\pi}{\lambda_0} n(S_1M - S_2M) = \frac{2\pi}{\lambda_0} \delta(M)$; ne pas confondre λ et λ_0 !

2) Figure d'interférences

[4] p 67 Interférences constructives, destructives. Définir l'ordre d'interférences p . Faire le petit graphique
[1] p 718 de [1] p 718, avec I_{\max} et I_{\min} donnés dans [4].

Peut-on voir ces interférences? Notion de *contraste* (ou visibilité) :

$$C = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2}$$

Contraste maximal pour $I_1 = I_2$. L'œil ne détecte guère les contrastes inférieurs à 0,5. *Slide* : exemples de contrastes.

Slide : surfaces équiphase = surface équidistantes de S_1 et S_2 = hyperboloïdes de révolution.

Revenons aux conditions d'interférences : elles sont très difficiles à rencontrer! C'est pour cela qu'il faut concevoir des dispositifs d'interférométrie astucieux. On va présenter par la suite le dispositif classique et pédagogique des fentes d'Young.

II – Fentes d'Young et notion de cohérence

1) Dispositif des fentes d'Young

Expérience des fentes d'Young

- Philora + filtre 546 nm + fente source réglable + bifente d'Young. Ne pas mettre de lentille de projection.
- On observe des franges rectilignes (faire le lien avec les hyperboloïdes)!
- Changer la distance entre les fentes. L'interfrange change!

Calcul : on se ramène à un plan (i.e. aux trous d'Young) grâce à l'invariance par translation¹. *Slide* : schéma.

[3] Ex. I Calcul de la différence de marche, préciser les approximations (grande distance). Interfrange $i =$
[1] p 738 $\lambda D/a$, ce qui explique l'observation lorsqu'on a changé a .

$$I(x) = 2I_0 \left[1 + \cos\left(\frac{2\pi ax}{\lambda D}\right) \right]$$

Jusqu'à présent, on a considéré une source idéale, ponctuelle et monochromatique. Cependant, les sources spectrales ont des raies d'émission de largeur non nulle, et on ne peut pas considérer en pratique les sources comme rigoureusement monochromatiques. Quelle est la conséquence? _____

2) Source non monochromatique : élargissement spectral

Les ondes correspondant à des fréquences différentes n'interfèrent pas entre elles (vu au début) : on somme les intensités. Différents systèmes de franges, éventuel brouillage.

[3] Calcul pour deux fréquences ν_1 et ν_2 , facteur de contraste.

$$\mathcal{C}(x) = \cos\left(\frac{\pi ax}{D\lambda^2} \Delta\lambda\right)$$

Annulation en $x = \frac{\lambda^2 D}{2a\Delta\lambda}$, soit $\Delta p = \frac{1}{2}$ en x : les franges sombres d'un système d'interférences se superposent aux franges brillantes de l'autre. Critère semi-quantitatif de bon contraste $\Delta p < 1/2$.

[1] p 754 Distribution spectrale étroite, application du critère semi-quantitatif pour avoir :

$$\delta(M) \leq l_c$$

où on introduit la *longueur de cohérence temporelle* de la source, qui représente l'extension spatiale moyenne d'un train d'ondes².

On a identifié une première contrainte : pour une source d'une certaine cohérence temporelle, la gamme de différences de marche observables est limitée. Reste une autre limitation de taille (c'est le cas de le dire) : on n'a jamais de source vraiment ponctuelle, et si c'était le cas la luminosité serait ridicule. Quelle(s) conséquence(s) de l'élargissement spatial de la source? _____

1. C'est dit vite fait, l'argument massue restant "c'est de la diffraction" : avec des fentes d'Young on obtient la même figure d'interférences, c'est l'enveloppe globale qui est différente.

2. Interprétation : si $\delta > l_c$ on reçoit des trains d'ondes différents, la moyenne des interférences est alors nulle.

3) * Source non ponctuelle : élargissement spatial

Selon le temps, soit traiter cette partie, soit s'en servir comme conclusion : on fait l'expérience, il y a une perte de contraste dû à l'élargissement spatial, ça se traite pareil avec Δp , vive la division d'amplitude.

Élargissement de la fente source

On observe l'inversion du contraste (et sa baisse progressive).

Deuxième source ponctuelle en S' (Slide : schéma). Système de franges décalé.

Pour une source de largeur b , critère de bon contraste (évalué sur la moitié de l'étendue spatiale de la source) pour avoir :

[1] p 748

[3] Ex. III

$$\alpha \leq \frac{\lambda}{b} \equiv \theta_c$$

où $\alpha = a/D$ angle sous lequel est vue la bifente. On voit le problème d'utiliser une source étendue!

Cet angle de cohérence est en réalité une propriété intrinsèque de la source (que l'on comprend ici avec ce modèle simple), qui impose encore une fois une limitation au système interférométrique.

* Mentionner que l'élargissement dans le plan orthogonal à l'écran ne pose aucun problème (même différence de marche avec S_1 et S_2), c'est bien pour ça qu'on a mis une fente source et non un trou.

Ouverture : problème d'utiliser une source spatialement étendue → division d'amplitude! _____

Intensité et éclairement

On définit l'intensité vibratoire comme :

$$I = \langle ||\vec{E}(M, t)^2|| \rangle = \langle s(M, t)^2 \rangle$$

pour un modèle scalaire de la lumière. I s'exprime donc en $V^2.m^{-2}$.

L'éclairement est la puissance lumineuse surfacique moyenne reçue par une surface :

$$\mathcal{E} = \frac{dP}{dS} = \frac{\langle \vec{\Pi} \rangle \cdot \vec{dS}}{dS} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c E_0^2 \cos \theta = \varepsilon_0 c \cos \theta \times I = K \times I$$

\mathcal{E} s'exprime donc en $W.m^{-2}$.

On a suivi [1] p 677 et [4] p 36, avec les conventions de préfacteur de [1] et un angle θ entre la normale à la surface et la direction de propagation.

À noter que l'intensité lumineuse (en candela) est une grandeur photométrique qui prend en compte la réponse de l'œil, et ne coïncide donc pas avec ce que l'on appelle ici I .

34 Interférométrie à division d'amplitude †

Niveau CPGE (2ème année)

Prérequis interférences à deux ondes, division du front d'onde, notion de cohérence

Références

- [1] *Optique expérimentale*, Sextant.
- [2] *Optique*, José-Philippe Pérez (7^e édition).
- [3] *TD : Interférences, notion de cohérence*, Clément Sayrin.
- [4] *Optique physique et électronique*, Daniel Mauras.

Expérience introductive – Fentes d'Young

QI + filtre (orange). Fente source réglable, distance ~ 16 cm. Bifente écart $a = 0,2$ mm, largeur $0,7$ mm.

Problème de l'interférence par division du front d'onde : impossible d'utiliser des sources larges, donc peu de luminosité.

I – Principe de la division d'amplitude

1) Nécessité. Localisation des interférences

- Avec une source ponctuelle, interférences bien contrastées partout.
- Fentes d'Young : division du front d'onde (**division géométrique**), la solution pour *obtenir des interférences contrastées avec une source étendue* (mentionner un "théorème", cf. [4] p 159) est de faire de la division d'amplitude, où *un* rayon source est séparé en plusieurs rayons qui interfèrent (**division énergétique**).

Conséquence : existence d'une surface de contraste maximal (ce que l'on vérifiera sur des exemples), où les interférences sont dites *localisées*.

Comment faire concrètement de la division d'amplitude? _____

2) Exemple : lame à faces parallèles

Remarque : souligner qu'on ne considère que les deux premiers rayons réfléchis, supposant donc que les suivants sont trop faibles (justification énergétique [2] p 320).

Introduire les sources secondaires. *Slide* : hyperboloïdes. En déduire l'observation d'anneaux. Élargissement de la source, localisation des interférences à l'infini (argument qualitatif avec recouvrement des systèmes d'anneaux).

[3] Ex. IV Calcul de la différence de marche en réflexion pour une lame d'épaisseur e , indice $n = 1$ (comme ça pas de lois de Descartes) pour un rayon d'angle d'incidence θ : $\delta = 2e \cos \theta$.

On observe ainsi des franges d'égale inclinaison (anneaux d'Haidinger), localisées à l'infini.

Présentons maintenant un dispositif plus développé, qui se ramène en fait assez bien au cas précédent, et qui permet de réaliser des mesures extrêmement précises : l'interféromètre de Michelson.

II – Interféromètre de Michelson

1) Présentation

Slide : schéma, en parallèle sur le vrai interféromètre.

[2] p 293 Très bref historique sur l'expérience de Michelson et Morley. On ne présente pas ici le réglage de l'interféromètre.

Schéma simplifié *au tableau* ([3]).

Nous allons nous intéresser à deux configurations particulières de l'interféromètre (qui correspondent à deux manières d'introduire une différence de marche) : "lame d'air" et "coin d'air".

2) Configuration "lame d'air"

[3], [4] p 161 *Slide* : schéma développé, explication, réduction simplifiée. On a déjà fait le calcul! Anneaux d'égale inclinaison localisés à l'infini, $\delta = 2e \cos \theta$.

Lame d'air avec lampe à vapeur au sodium

- Michelson déjà réglé, anneaux visibles.
- Discuter les conditions d'éclairement (maximiser le nombre d'angles d'incidence) et d'observation (à l'infini).
- Repérer le *contact optique* (teinte plate).

Rayon des anneaux brillants :

- ordre d'interférence $p = \delta / \lambda_0 \in \mathbb{Z}$ donc

$$\cos \theta = \frac{p \lambda_0}{2e}$$

Anneaux qui sortent si e augmente (puisque θ augmente). Le faire sur l'**expérience**.

- rayon du k^e anneau brillant (centre brillant), calcul de [3] (cf. [4] p 164 ou [2] p 322 pour l'excédent fractionnaire). Les anneaux sont donc de plus en plus resserrés.

Application : spectroscopie par interférométrie.

Mesure de l'écart des raies du doublet du sodium [1]

On passe à de la lumière non monochromatique. Deux raies \Rightarrow deux systèmes d'anneaux.

Montrer que ([4] p 178)

$$\Delta e = \frac{\lambda_m^2}{2\Delta\lambda}$$

On s'attend à $\Delta e = 0,29$ mm.

3) * Configuration "coin d'air"

Slide : schéma; schéma simplifié *au tableau* (miroirs séparés de α , incidence normale).

Incidence normale : $\delta = 2e(x) = 2\alpha x \Rightarrow$ franges d'égale épaisseur, localisées au voisinage du coin d'air.

[4] p 168 Interfrange $i = \frac{\lambda_0}{2\alpha}$.

* Michelson, coin d'air

- *Sans doute pas le temps.*
- Même si on ne le fait pas, discuter des conditions d'éclairement (lentille de courte focale, autocollimation) et d'observation (image des miroirs par une lentille).
- Faire varier l'angle et voir l'interfrange modifié.

Grâce à ce dispositif, on peut par exemple "étalonner" le coin d'air : ΔX sur l'écran correspond à un certain δ , et on peut alors mesurer des différences de marche induites par exemple par une lame \rightarrow détermination d'épaisseur par interférométrie.

Jusqu'ici : interférence à deux ondes. Que se passerait-il si les rayons > 2 n'étaient pas négligeables dans la lame à faces parallèles? Interférences à N ondes \rightarrow anneaux beaucoup plus fins \rightarrow résolution précieuse en spectrométrie.

III – Interférences à N ondes : cavité Fabry-Pérot

[3] Ex. V Contrairement à la première partie, on ne néglige pas les réflexions multiples. Introduire les notations (schéma *au tableau*), dire que le calcul est semblable sauf que l'on somme tout le monde.

$$I = \frac{I_0}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right)}$$

Slide Intensité transmise.

[3] Ex. V Finesse du Fabry-Pérot :

- Maxima : $\varphi/2 = m\pi$ donc écart entre maxima $\Delta\varphi = 2\pi$.
- Largeur à mi-hauteur $\delta\varphi \simeq \frac{2(1-R)}{\sqrt{R}}$.
- D'où la finesse

$$\mathcal{F} = \frac{\Delta\varphi}{\delta\varphi} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}$$

qui caractérise la résolution de l'interféromètre.

Application : filtres interférentiels

[2] p 378 Incidence normale, $\lambda_m = 2e/m$. On veut transmettre λ_1 (donc les autres sont dans l'UV, quoi qu'il en soit on met une gélatine!). Faire schéma avec les deux faces + gélatine.

* Calcul de largeur spectrale $\lambda_1/\Delta\lambda = \mathcal{F}$.

La division d'amplitude permet d'utiliser des sources étendues, donc d'avoir une bonne visibilité.
Prix à payer : localisation des interférences.

Applications d'interférométrie : spectrométrie, mesure de longueur.

Formidable précision de ces outils, qui permettent de détecter des variations de longueur très faibles → Virgo¹/Ligo (*Slides*).

1. Michelson avec bras de 3 km de long + Fabry-Pérot = 120 km de longueur optique!

35 Diffraction de Fraunhofer

Niveau L3

Prérequis Optique géométrique et ondulatoire, analyse de Fourier.

Rapports de jury

- Les conditions de Fraunhofer et leurs conséquences doivent être présentées, ainsi que le lien entre les dimensions caractéristiques d'un objet diffractant et celles de sa figure de diffraction.
- Le principe de Huygens-Fresnel doit être exposé clairement, sans débordements mathématiques excessifs. Il faut expliquer pourquoi la diffraction de Fraunhofer est pertinente dans la formation des images.
- *Les phases associées aux amplitudes doivent être traitées avec soin.*

Références

- [1] *Optique et physique ondulatoire*, BFR.
- [2] *Optique, fondements et applications*, José-Philippe Pérez (7^e édition).
- [3] *Optique expérimentale*, Sextant.
- [4] *Travaux dirigés d'Optique, Diffraction (1)*, Clément Sayrin.
- [5] *Travaux dirigés d'Optique, Diffraction (2)*, Clément Sayrin.
- [6] *Optique physique et électronique*, Daniel Mauras.

Mise en évidence du phénomène de diffraction

Laser (éventuellement élargi) + fente + écran. Fente initialement large, on voit un spot. On ferme la fente : apparition de taches secondaires moins lumineuses, incompréhensible en optique géométrique!

Outils de physique ondulatoire pour décrire ce phénomène, dont on verra l'importance. _____

I – Diffraction et approximation de Fraunhofer

1) Principe de Huygens-Fresnel

[1] p 215 Énoncé du principe, contributions de Huygens puis Fresnel ([2] p 262) :

$$ds(M) = A(\theta) t(x, y) s_0(P) \frac{e^{ikr}}{r} d\Sigma$$

Au tableau : schéma et notations.

[4] I.1 Arriver à ¹

$$s(M) = A \iint_{\Sigma} t(x, y) s_0(P) \frac{e^{ikPM}}{PM} d\Sigma$$

2) Approximation de Fraunhofer

Détailler le calcul de l'intensité diffractée² ([4], [1] p 220). Approximation de Fraunhofer, qui consiste à pouvoir négliger le terme de phase $k \frac{r^2}{2} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{D} \right) \ll 1$.

$$s(M) = K \iint_{\Sigma} t(x, y) e^{-ik[(\alpha - \alpha_0)x + (\beta - \beta_0)y]} dx dy$$

1. En considérant la diffraction de Fresnel, on peut montrer que pour de petits angles de diffraction $A = 1/i\lambda$, cf. [2] Chap. 30 § II.3.

2. Il y a un **choix** à faire entre $D = OO'$ et $R = OM$ pour dire $PM \simeq D$ ou $PM \simeq R$. La majorité des bouquins utilisent R , ce qui fait ensuite que $\alpha = \sin\theta$. Avec D on a $\alpha = \tan\theta \simeq \theta$, dans tous les cas tout est équivalent dans l'approximation des petits angles que l'on fait.

L'amplitude en M est donc la transformée de Fourier de la transmittance (on omet le préfacteur constant sans intérêt puisqu'on ne regardera que des intensités relatives) :

$$s(M) = \hat{t} \left(\frac{\alpha}{\lambda}, \frac{\beta}{\lambda} \right)$$

[5] p 5 (en supposant $\alpha_0 = \beta_0 = 0$) On a fait apparaître les fréquences spatiales $u = \alpha/\lambda$ et $v = \beta/\lambda$. *Attention, les X et x sont échangés entre [4] et [5]!*

Conditions d'applications de l'approximation de Fraunhofer :

- diffraction "à l'infini" (grande distance ou plan focal image d'une lentille convergente¹) d'une onde plane (source lumineuse dans le plan focal objet d'une lentille convergente ou laser)
Slide : montage à deux lentilles, passage à une lentille.
- diffraction au voisinage de l'image géométrique de la source. **Cas d'importance capitale, qui montre que les phénomènes de diffraction accompagnent la formation des images!** Dire que mathématiquement cela correspond à $\frac{1}{a} + \frac{1}{D} = 0$.

Passons à quelques cas concrets, qui permettront d'expliquer l'observation initiale de la diffraction du faisceau laser.

II – Figure de diffraction

1) Fente rectangulaire

[2] p 271, [4]
[6] p 243

Calcul via la transformée de Fourier (donnée sur *Slide*). *Au tableau* : définition de la fonction rectangle.

Au tableau : tracé de la fonction sinc^2 ([4] p 272). Revenir sur l'expérience initiale :

- largeur du pic central $\theta \sim \lambda/a$
- tache centrale de largeur double que les autres, et d'intensité bien plus forte
- * Caméra CCD, montrer que ça ressemble bien à un sinc^2

2) Diaphragme circulaire

[1] p 233

Même méthode. À retenir : angle correspondant au premier anneau sombre²

$$\theta_1 = 1,22 \frac{\lambda}{2R}$$

ce qui définit la "tache d'Airy".

* Diffraction d'un faisceau laser par un diaphragme circulaire

- Remplacer la fente par un trou.
- Observer la magnifique tache d'Airy, qui concentre l'essentiel de la lumière.

3) Propriétés générales de la figure de diffraction

[4] I.6

— Théorème de Babinet. *Remarquer que ce théorème est vrai que l'on soit dans l'approximation de Fraunhofer ou non.*

[2] p 273

— * Translation d'une fente : on translate la fente de $x = 0$ à $x = x_m$, d'où :

$$\begin{aligned} s'(M) &= K \iint_{\Sigma} t(x - x_m, y) e^{-ik[\alpha x + \beta y]} dx dy \\ &= K e^{-ik\alpha x_m} \iint_{\Sigma} t(x', y) e^{-ik[\alpha x' + \beta y]} dx' dy \\ &= e^{-ik\alpha x_m} s(M) \end{aligned}$$

Donc $I'(M) = I(M)$: pas d'effet hormis un déphasage, invisible sur l'écran.

1. Dans ce cas, on a par exemple $\alpha = X/f'$.

2. Là encore, dans [1] il s'agit de $\sin\theta_1$ puisqu'ils prennent R et non pas D . Cependant, vu les approximations réalisées, $\sin\theta_1 \approx \theta_1$.

III – Optique de Fourier

[5] II.2 Revenir sur les fréquences spatiales.

Expérience d'Abbe

- Construire le schéma *au tableau*, expliquer dans le détail les différents plans.
- Astuce : on peut projeter sur un écran (avec une lentille $f' = 10$ cm) l'image du plan de Fourier. Ainsi on s'assure de la bonne mise en place du "filtre" lorsque ses bords apparaissent nets sur l'écran.
- Transformer la grille en réseau.

Applications : détail large et détail étroit (encore une fois, bien parler de fréquences spatiales et de filtrage spatial).

Message : diffraction = interférence à beaucoup d'ondes, phénomène très important car il accompagne la formation des images → limites de résolution...

36 Diffraction par des structures périodiques

Niveau L3

Prérequis Diffraction de Fraunhofer, structure cristalline (réseau direct, réseau réciproque)

Références

- [1] *Optique et physique ondulatoire*, BFR.
- [2] *TD d'Optique – Diffraction (1)*, Clément Sayrin.
- [3] *TD d'Optique – Diffraction (2)*, Clément Sayrin.
- [4] *Physique des solides*, Ashcroft & Mermin.
- [5] *Physique de l'état solide*, Charles Kittel.
- [6] *Optique expérimentale*, Sextant.
- [7] *Optique, fondements et applications*, José-Philippe Pérez (7^e édition).

On a étudié la diffraction dans l'approximation de Fraunhofer : l'intensité diffractée correspond à la transformée de Fourier de la fonction de transmittance de l'objet diffractant. Peut-on ainsi obtenir des informations sur la structure de l'objet ?

On va voir que c'est le cas, avec l'exemple particulier des structures périodiques. On peut aussi renverser l'idée : si on connaît la structure, on va en déduire des informations sur l'onde incidente (typiquement, son spectre).

Diffraction par un ensemble de structures identiques

Slide : schéma.

- [2] II.1 Calcul de l'intensité diffractée via le principe de Huygens-Fresnel pour N structures. Facteur de forme, facteur de structure.

$$I(M) = \underbrace{\left| \sum_j e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{R}_k} \right|}_{|\mathcal{F}|^2} \times I_0 \times \underbrace{\left| \int_{\Sigma} t_0(\delta\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\delta\vec{r}} d\Sigma \right|^2}_{|\mathcal{F}(M)|^2}$$

Important :

- le facteur de structure ne dépend que de l'objet diffractant
- le facteur de forme correspond à la diffraction par une structure unique

Commençons par une structure diffractante simple : le réseau unidimensionnel = N fentes rectangulaires régulièrement espacées.

I – Diffraction par un réseau unidimensionnel

Diffraction d'un faisceau laser par divers réseaux

- Faisceau laser élargi.
- Faire varier le pas du réseau.
- Pour l'instant laser car on va faire le calcul avec une lumière monochromatique.

On observe des pics d'intensité régulièrement espacés, qui vont comme on peut s'y attendre correspondre à des interférences constructives.

1) Intensité diffractée

Étude du facteur de structure dans le cas du réseau, non nul dans certains cas : formule des réseaux.

- [2] II.3
[7] p 352

$$a(\sin\theta - \sin\theta_0) = m\lambda$$

ce qui correspond à des interférences constructives ($\delta = m\lambda$) entre deux faisceaux transmis successifs.

Calcul complet de l'intensité diffractée¹ :

$$I = N^2 I_0 \text{sinc}^2(\pi u e) \left[\frac{\sin(N\pi u a)}{N \sin(\pi u a)} \right]^2$$

Programme Python LP36_DiffractionNFentes

- Montrer le rôle du facteur de forme et de structure, ainsi que leurs dépendances.
- Appuyer sur les trois dimensions (Na , a et e) caractéristiques qui fixent les échelles de la diffraction.

[6] p 120

[2] II.3

On voit que les maxima d'intensité sont, notamment lorsque N devient grand, très bien localisés. Or leur position dépend de la longueur d'onde considérée : on a fabriqué un spectromètre! _____

2) Propriétés dispersives du réseau

* Spectrométrie avec un réseau

Lampe Philora HP + fente + lentille 10 cm + réseau + écran.

[2] II.3

Pouvoir dispersif (ou dispersion angulaire), pouvoir de résolution.

[7] p 357

Application (juste la mentionner) : le spectromètre/monochromateur. * Parler de réseau blazé ([7] p 362).

On peut éventuellement ouvrir un monochromateur et montrer son fonctionnement. Cela ouvre la porte à des questions peut-être désagréables, mais cela montre une application...

Grâce à un réseau parfaitement bien connu, on peut utiliser les propriétés dispersives pour réaliser une étude spectrale de la *source*. À l'inverse, on peut utiliser une source spectralement déterminée et étudier la figure de diffraction pour étudier la *structure périodique*. C'est une technique extrêmement utilisée, en particulier pour étudier des solides cristallins. _____

II – Application à l'étude de la matière

1) Cristallographie par rayons X

[3] III.1

ODG : nécessité de rayons X si on se restreint au rayonnement électromagnétique.

[4] p 111

Calcul du facteur de structure, conditions de von Laue.

[3] III.3

* Construction d'Ewald.

[4] p 118

2) Diffraction d'électrons et neutrons

[3] III.1

On peut aussi utiliser des ondes de matière, ODG avec λ_{DB} .

[5] p 303

Pour les neutrons : espèces non chargées (\rightarrow sensibles à la position des noyaux et non des nuages électroniques) et ayant un moment magnétique.

Message important : le *facteur de forme* est ici différent, pour les rayons X il ne renseignait que sur la distribution de charge électronique.

Rappeler la "dualité" de cette leçon, avec les facteurs de forme et de structure. S'ils sont connus, on réalise de la spectroscopie du rayonnement incident; sinon on étudie les propriétés du matériau diffractant.

Ces méthodes ne se restreignent pas aux structures périodique : par exemple pour N motifs identiques disposés aléatoirement, on obtient la figure de diffraction d'un seul motif... mais N fois plus intense! _____

1. Ne pas être perturbé par le e^2 supplémentaire dans la formule de [7] p 355; il est ici incorporé dans I_0 (puisque l'on veut $I(u=0) = I_0$).

37 Absorption et émission de la lumière

Niveau CPGE

Prérequis rayonnement d'équilibre thermique, facteur de Boltzmann, quantification de l'énergie, modèle de l'électron élastiquement lié

Références

- [1] *Physique atomique 1. Atomes et rayonnement : interactions électromagnétiques*. Bernard Cagnac et al., Dunod, Collection Sciences Sup.
- [2] *Physique Tout-en-un PC·PC**, Dunod (nouveau programme).
- [3] *Optique physique 2^e édition*, Richard Taillet, De Boeck (2015).
- [4] *Les lasers* D. Hennequin, V. Zehnlé, D. Dangoisse, Dunod (2013).

[3] p 225 Jusqu'à présent pour décrire l'interaction lumière/matière : modèle de l'électron élastiquement lié, qui permet de comprendre la notion d'émission (via un terme d'amortissement décrivant les interactions avec le milieu + le rayonnement de toute particule chargée accélérée) et d'absorption (partie imaginaire de l'indice optique).

Spectre d'émission de la lampe Balmer / Philora

- Balmer/Philora + PVD + écran
- On observe des *raies d'émission*.

Slide : spectre d'absorption de la lumière du Soleil. On observe les mêmes raies (il y en a en théorie moins car il n'y a que les transitions fondamentale \rightarrow excité ^a), mais les autres transitions ne sont peut-être pas dans le visible.

a. En fait sans doute pas, il suffit de regarder le spectre de la lumière solaire, il y a de l'absorption de l'hydrogène au niveau des raies de Balmer, alors qu'elle partent du niveau $n = 2$...

Il y a donc des échanges discrets entre lumière et matière \rightarrow description quantique! Par ailleurs, on s'attend à une certaine symétrie entre émission et absorption étant donné les spectres expérimentaux.

I – Phénomènes d'absorption et d'émission

1) Niveaux d'énergie d'un atome

On s'intéresse à un atome, une molécule dont les niveaux d'énergie sont quantifiés : E_n avec $n \in \mathbb{N}$. Pour simplifier, uniquement deux niveaux : E_1 , population N_1 et $E_2 > E_1$, population N_2 avec

$$E_2 - E_1 = h\nu_{12}$$

[2] p 1065 Pour un *grand nombre d'atomes*, on peut décrire les transitions entre niveaux d'énergie de manière probabiliste :

$$dN_{\text{processus}} = \pm N dp_{\text{processus}}$$

variation de la population entre t et $t + dt$.

S'il y a un rayonnement électromagnétique ambiant, densité volumique d'énergie :

$$u = \int u_\nu(\nu) d\nu$$

Voyons désormais les différents modes d'absorption/émission de lumière, suivant le modèle phénoménologique développé par Einstein en 1917. Commençons par celui correspondant au spectre de raies d'émission observé.

2) Émission spontanée

Atomes dans le niveau excité. On observe qu'ils ne restent pas dans l'état excité mais reviennent spontanément à l'état fondamental en émettant une onde électromagnétique : c'est l'*émission spontanée*.

[1] p 93

Vision classique : terme d'amortissement. Mais problème, on n'expliquerait pas la durée de vie de l'atome; c'est pour cela que la mécanique quantique introduit des états propres, *stationnaires*. Mais alors pourquoi ils sont instables? La réponse est subtile, et ne peut en fait pas se comprendre dans ce

[3] p 251
[1] p 93
[2] p 1067

Probabilité de désexcitation par unité de temps A_{21} , d'où :

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right)_{\text{spont}} = -A_{21}N_2$$

ODG $A_{21} \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ ([3] p 252).

Propriétés du photon émis : fréquence, direction, polarisation et phase aléatoires.

Pourquoi n'a-t-on pas une fréquence bien déterminée à ν_{12} ? On arrive à la notion de *largeur de raie*, qui mérite une sous-section particulière.

3) Largeur de raie

[2] p 1068 Heisenberg temps-énergie, cela correspondrait à une durée de vie infinie de l'état excité.

$$\text{durée de vie } \tau = \frac{1}{A_{21}} \implies \delta\nu \sim \frac{1}{\tau}$$

\implies *largeur naturelle de raie*, rayonnement émis non exactement monochromatique.

[1] p 25 Élargissement spectral supplémentaire : effet Doppler (en \sqrt{T}), chocs.

On a vu l'émission spontanée, qui a lieu sans champ électromagnétique extérieur. Voyons maintenant ce qu'il se passe lorsqu'une onde interagit avec le milieu (se souvenir du spectre d'absorption!).

4) Absorption

[1] p 89 Absorption d'un photon pour passer du niveau 1 au niveau 2. Probabilité par unité de temps, cette fois-ci proportionnelle à la densité de rayonnement disponible :

$$p_{\text{abs}} = \int \sigma_{12}(\nu) u_{\nu} d\nu$$

avec un coefficient d'absorption $\sigma_{12}(\nu)$, qui passe par un maximum en ν_{12} et s'annule dès qu'on s'éloigne de ν_{12} (à relier à la discussion précédente sur la largeur de raie). Faire le schéma de [1] p 89 avec σ_{12} au lieu de K (*attention, on a incorporé λ/h dans la définition de σ_{12}*).

Rayonnement à "spectre large" Dans ce cas (faire le schéma), on a :

$$p_{\text{abs}} \simeq u_{\nu}(\nu_{12}) \int \sigma_{12}(\nu) d\nu = B_{12} u_{\nu}(\nu_{12}) \implies \left. \frac{dN_2}{dt} \right)_{\text{abs}} = +B_{12} N_1 u_{\nu}(\nu_{12})$$

[1] p 90 où on introduit le coefficient d'Einstein pour l'absorption, qui s'exprime en $\text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^3$.

Cas général On peut alors utiliser ce coefficient global et pondérer la probabilité par le *profil de raie* $\phi(\nu)$ de sorte que :

$$p_{\text{abs}} = B_{12} \int u_{\nu} \phi(\nu) d\nu$$

ou encore, sur le bande $[\nu, \nu + d\nu]$,

$$\boxed{dp_{\text{abs}} = B_{12} u_{\nu}(\nu) \phi(\nu) d\nu}$$

Inversement, si on a un atome dans le niveau 2, l'interaction avec l'onde peut le pousser à se désexciter vers le niveau 1 : c'est l'émission induite (ou stimulée).

5) Émission stimulée

Einstein ajoute ce nouveau processus, qu'il voit comme le symétrique du précédent. Ainsi :

$$d\rho_{\text{stim}} = B_{21} u_\nu(\nu) \phi(\nu)$$

(le fait qu'il s'agisse de la même fonction ϕ est en fait une hypothèse assez forte, que l'on peut voir en disant que ϕ caractérise uniquement la raie, propriété intrinsèque du corps...)

Là encore, pour un rayonnement à spectre large :

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right)_{\text{stim}} = -B_{21} N_2 u_\nu(\nu_{12})$$

[2] p 1066

Propriétés du photon émis : on amplifie le rayonnement incident!

Petit aparté sur ce processus qui paraît moins intuitif. Pourtant si on dit juste "échanges d'énergie atome-onde", ils peuvent aller dans les deux sens et c'est moins surprenant! (Cf. discussion de [1] p 100)

Dans la vraie vie, il y a les trois processus! _____

II – Lien entre les différents processus

1) Bilan à l'équilibre

On fait le bilan des trois processus pour l'équilibre dans un rayonnement à spectre large (on va vite comprendre pourquoi). Hypothèse forte : il n'y a que des transitions radiatives, les atomes ne sont soumis qu'à l'action de l'onde électromagnétique.

[1] p 102

[2] p 1070

$$0 = \frac{dN_2}{dt} = -A_{21} N_2 + (B_{12} N_1 - B_{21} N_2) u_\nu(\nu_{12})$$

Prenons le cas d'atomes en équilibre avec un rayonnement d'équilibre thermique à la température T . *Bien dire que ce n'est qu'un exemple particulier*. Donc, pour des populations à l'équilibre thermique (on ne met pas de dégénérescence ici) :

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{h\nu_{12}}{k_B T}\right)$$

Le bilan devient :

$$u_\nu(\nu_{12}) = \frac{A_{21}}{B_{12} \frac{N_1}{N_2} - B_{21}}$$

Par ailleurs (loi de Planck) :

$$u_\nu(\nu_{12}) = \frac{8\pi h\nu_{12}^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{12}}{k_B T}} - 1}$$

[1] p 105

[2] p 1072

On identifie (plus rigoureusement, on peut faire tendre $T \rightarrow \infty$, etc.) :

$$\boxed{\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu_{12}^3}{c^3}} \quad \boxed{B_{12} = B_{21}}$$

Commentaires :

- l'émission induite est bel et bien nécessaire;
- ces relations sont valables *de manière générale*, le rayonnement d'équilibre thermique était juste un outil pratique (on peut d'ailleurs démontrer les relations précédentes dans le cadre d'une théorie quantique compliquée);
- forte symétrie entre émission induite et absorption.

2) Importance relative des différents processus

Suivre la discussion de [3] p 253 (et [2] p 1072).

- Émission induite / absorption : indépendant de l'onde électromagnétique présente
- Compétition entre les deux émissions : l'émission induite domine si la densité d'énergie électromagnétique augmente (à fréquence fixée), ou bien à fréquence plus faible.
- Cas du rayonnement thermique : on n'est pas près d'avoir un faisceau généré par émission induite.

On aimerait cependant réaliser un dispositif émetteur fonctionnant sur l'émission stimulée : les propriétés présentées permettent d'envisager un faisceau intense et *très cohérent*. _____

III – Application au laser

1) Nécessité d'une inversion de population

Bilan d'énergie de [2] p 1073. **Attention** en fait toutes les grandeurs sont spectrales, et correspondent à la bande $[\nu, \nu + d\nu]$, par exemple I est une "densité spectrale d'intensité", on la notera I_ν .

$$\frac{\partial I_\nu}{\partial z} + \frac{\partial u_\nu}{\partial t} = (N_2 - N_1)B_{21}u_\nu\phi(\nu)h\nu - \pi_{\text{pertes}}$$

Milieu dilué : $I_\nu = cu_\nu$, on introduit le gain $\gamma(\nu)$.

Pour amplifier, il faut nécessairement $N_2 > N_1$ (encore une fois, il ne vaut mieux pas un équilibre thermique). Préciser que c'est impossible en optique avec seulement les deux niveaux, l'émission stimulée compensant l'absorption (cf. [1] p 106).

[1] p 117 Exemple de réalisation électrique avec le MASER.

[1] p 119 * Mentionner les pompes optiques à trois niveaux (laser à rubis) ou quatre niveaux.

[4] p 19

2) Oscillateur optique

Suivre [2] p 1085 et suivantes.

- Amplification par l'inversion de population, bouclage par des miroirs semi-réfléchissants : le faisceau réalise des allers-retours et est amplifié de plus en plus. (En réalité, les miroirs sont sphériques, ce qui donne un faisceau gaussien en sortie)
- Moyenne spatiale sur un tour de cavité.
- Démarrage des oscillations pour "gain > pertes" $\gamma_{ns}d > \alpha$.
- On trace la courbe de gain et on superpose la transmittance de la cavité Fabry-Pérot. Seuls les pics ayant gain > pertes sont amplifiés.

[2] p 1090 Ouverture : régime permanent de fonctionnement. Le gain diminue lorsque l'intensité augmente, et on arrive dans un régime stationnaire de "saturation".

Propriétés gaussiennes du faisceau émis. _____

38 Aspects corpusculaires du rayonnement. Notion de photon.

Niveau L3

Prérequis rayonnement d'équilibre thermique, pression de radiation, relativité restreinte, biréfringence, dispositifs interférentiels à deux ondes

Références

- [1] *Mécanique quantique 1. Fondements et premières applications*, Claude Aslangul, De Boeck (2007).
- [2] *Mécanique 1*, BFR.
- [3] *Physique atomique 1*, Bernard Cagnac et al., Dunod (2005).
- [4] *L'introduction de la constante d'action h par Planck*, Hubert Gié, BUP n°679.
- [5] *Dualité onde-particule du champ électromagnétique*, Composition de Physique, Agrégation 2013.
- [6] *Physique tout-en-un PC | PC**, M-N Sanz, Dunod (2014).
- [7] *Physique Spé. MP*, MP et PT*, PT*, Tec & Doc (2000).

Vision corpusculaire (Newton) à ondulatoire (Maxwell, Hertz).

I – Proposition d'un quantum d'énergie

1) Rayonnement d'équilibre thermique

Objectif au début du XX^e siècle : expliquer le spectre de rayonnement thermique.

Densité volumique d'énergie entre ν et $\nu + d\nu$:

$$du = u_\nu d\nu = g(\nu) u_1(\nu) d\nu$$

où $g(\nu)$ est la densité volumique d'états (nombre de modes de fréquence compris entre ν et $\nu + d\nu$) et u_1 la densité d'énergie d'un seul mode.

[4]

On peut calculer (calcul dû à Rayleigh, Planck a fait un truc de 50 pages pour retomber là-dessus) la densité de modes, calcul classique de physique statistique :

$$g(\nu) d\nu = 2 \times \frac{4\pi\nu^2}{\left(\frac{c}{L}\right)^3} d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu$$

— En appliquant l'équipartition, loi de Rayleigh-Jeans

$$u_1 = k_B T \implies u_\nu = \frac{8\pi k_B}{c^3} \nu^2 T$$

— Description du domaine UV, proposition de Wien (1896)

$$u_\nu = \alpha \nu^3 e^{-C\nu/T} \implies u_1 = h\nu e^{-C\nu/T} \quad \text{où } h = \frac{\alpha c^3}{8\pi}$$

Programme Python : lois de Wien et Rayleigh-Jeans.

Interpolation entre les formules par Planck¹ :

$$u_1 = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

(on avait donc $C = h/k_B$)

Reste à montrer que cela conduit à l'existence d'un quantum d'énergie. *Slide* : résultats avec s_1 , arriver à $\varepsilon = h\nu$ pour N "quanta" d'énergie ε .

\implies Interprétation *quantifiée* du rayonnement! Par ajustement du spectre du corps noir, on peut obtenir² :

$$h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$$

Première "preuve" de la quantification des interactions matière-rayonnement, mais assez théorique. L'effet suivant, expérimental, va être une preuve supplémentaire très forte.

1. L'interpolation réellement réalisée par Planck est sur la fonction

$$\mathcal{R} = - \left(\frac{d^2 s_1}{du_1^2} \right)^{-1} \equiv \mathcal{R}_W + \mathcal{R}_R$$

Planck a sommé les deux contributions approchées, ce qui a fourni le résultat exact!

2. Désormais, la valeur de h est *exacte*, fixée à $6,62607015.10^{-34}$ J.s, ce qui fixe la définition du kilogramme.

2) Effet photoélectrique

* Expérience effet photoélectrique

On ne peut pas montrer la tension de seuil, mais on peut éventuellement montrer que la tension ne dépend pas de la puissance reçue.

Remonter à h/e peut être périlleux (facteur 3 ou 10...).

[3] p 6

Description de l'effet, *Slide* : résultats. Bilan énergétique, travail d'extraction.

[5] p 14

Ajustement $|V_0| = \frac{h}{e}(\nu - \nu_S)$, qui permettrait d'obtenir la même valeur de h que le corps noir!

Prix Nobel pour A. Einstein.

Ces deux exemples prouvent la quantification des interactions matière-rayonnement. Cela *donne envie* de postuler la quantification du rayonnement sous forme de photons¹.

En supposant donc l'existence de photons, leurs propriétés doivent être cohérentes avec les propriétés classiques de l'électromagnétisme, vérifiées par l'expérience.

II – Cohérence avec les propriétés ondulatoires

1) Masse et énergie

Célérité de la lumière dans le vide c , donc les photons se déplacent à la vitesse c .

~ [1] p 127

Énergie $E = \gamma mc^2 \Rightarrow \boxed{m=0}$, les photons ont une masse nulle².

On a la relation de Planck-Einstein : $E = h\nu$.

[2] p 258

En utilisant la pseudo-norme du quadrivecteur énergie-impulsion,

$$E = pc \quad \Rightarrow \quad \boxed{p = \frac{h\nu}{c}}$$

Peut-on vérifier la cohérence de cette valeur de l'impulsion avec l'électromagnétisme classique? _

2) Impulsion

[7] p 541

Donner la formule calculée en électromagnétisme classique (admise).

[6] Ex. 27.7

Calcul de la pression de radiation corpusculaire :

[1] p 130

$$P_{\text{rad}} = 2 \frac{\Phi}{c} \cos^2 \theta$$

(éventuellement faire juste incidence normale), ce qui est cohérent avec la formule d'électromagnétisme classique!

Application au refroidissement d'atomes de sodium (masse $3,82 \cdot 10^{-26}$ kg) : à 300 K, la vitesse thermique est $570 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Avec un photon de longueur d'onde 589 nm (d'impulsion $p = h/\lambda$), on a une variation d'impulsion relative $5,2 \cdot 10^{-5}$. Il faut donc un grand nombre de cycles d'absorption-réémission.

[3] p 75

* Mentionner aussi les voiles solaires.

3) Moment cinétique

Pour une lame biréfringente, le vecteur polarisation \vec{P} n'est pas colinéaire à \vec{E} , d'où un couple

$$d\vec{\Gamma} = \vec{P} d\tau \wedge \vec{E}$$

[3] p 308

On montre alors que pour une lame demi-onde qui transforme une onde polarisée circulaire gauche en circulaire droite,

$$\Gamma_z = 2 \frac{\mathcal{P}}{\omega}$$

[3] p 310

Expérience de Beth (*Slide* : schéma), ou bien réalisation plus récente avec des pinces optiques.

[5] p 12

Interprétation en termes de moment cinétique :

$$L_z = \frac{\mathcal{L}}{\omega} = \hbar$$

1. Attention, ne pas dire qu'on a prouvé la quantification du rayonnement. On peut ainsi interpréter l'effet photoélectrique en supposant le rayonnement classique mais le métal quantique (Lamb et Scully, 1969, [5] p 15).

2. Une masse photonique non nulle impliquerait une décroissance exponentielle de l'interaction coulombienne, et l'existence d'une polarisation longitudinale de la lumière.

pour un photon!

On peut donc a priori interpréter les résultats sur les ondes électromagnétiques comme des propriétés de grains corpusculaires de lumière, les photons.

[3] p 183 Calcul de la puissance d'une bougie, un photon toutes les 10^9 périodes : aux très faibles intensités, on aurait une succession de photons "éloignés", et on s'attendrait à ce qu'il n'y ait plus d'interférences.

On arrive désormais à réaliser des expériences à photons uniques, et les propriétés "ondulatoires" restent observées : cela met en évidence la nature profondément quantique du photon. _____

III – Dualité onde-corpuscule

1) Production et détection de photons uniques

[3] p 188 — Production : avec des filtres de densité, on diminue le nombre de photons par seconde.
— Problème, la puissance reçue est terriblement faible (10^{-12} W pour un récepteur de 1 cm^2 : il faut l'augmenter considérablement.

[3] p 184 — Principe du photomultiplicateur (*Slide* : schéma), basé sur l'effet photoélectrique déjà étudié¹ : on va multiplier puis compter des photoélectrons. Gain typique 10^6 .

Avoir en tête les limitations thermiques (il faut quand même beaucoup de photons par seconde) cf. [3] p 186.

2) Interférences à photons uniques

Slide : résultats d'expérience

— Fabry-Pérot [3] p 193

— Biprisme de Fresnel [6] p 1120 + Vidéo sur agreg.phys.ens.fr

Ces expériences sont incroyables : alors qu'on a vu qu'en moyenne on reçoit bien moins d'un photon par période, on peut quand même observer un profil d'interférences, comme si les photons interféraient tout de même! Cela montre que le photon est un objet profondément quantique.

Expérience de Kimble ([5] p 19) pour prouver définitivement l'existence des photons (c'est-à-dire expérience avec des corrélations inexplicable avec des ondes).

Ouverture : phénomène profondément quantique, comme l'intrication. _____

1. Plus précisément, il s'agit du phénomène d'*émission secondaire* qui est analogue à l'effet photoélectrique mais avec des électrons incidents et non des photons.

39 Aspects ondulatoires de la matière. Notion de fonction d'onde.

Niveau CPGE

Prérequis Physique des ondes (notamment dispersion), équation de conservation, interférences, propriétés corpusculaires de la lumière

Références

- [1] *Physique tout-en-un PC | PC**, 4^e édition, Dunod (2016).
- [2] *Mécanique Quantique, Tome 1*, Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloë, Hermann (1997).
- [3] *Mécanique quantique 1. Fondements et premières applications*, Claude Aslangul, De Boeck (2007).
- [4] *Physique Atomique 1*, B. Cagnac et al., Dunod (2005).
- [5] "Young's Double-Slit Experiment with Atoms : A Simple Atom Interferometer", O. Carnal and J. Mlynek, *Physical Review Letters* 66,21.

La lumière fournit un bon exemple de ce que l'on appelle la "dualité onde-corpuscule" : certains comportements sont bien décrits par une théorie ondulatoire, d'autres par une vision corpusculaire.

Pourquoi ne pas étendre cette dualité à la matière? Cette idée fut (en gros) proposée par de Broglie dès 1923.

I – Onde associée à une particule

1) Mise en évidence expérimentale

Expériences de diffraction des électrons (*à ce stade de la leçon, cette phrase devrait surprendre*), en réalité pour vérifier les hypothèses théoriques que l'on présentera ensuite.

Diffraction des électrons par le graphite [N 304]

- Bien présenter le principe de l'expérience.
- Calcul très rapide de la relation de Bragg.
- Mesurer le " λ " des électrons pour un U donné via cette relation. Attention on mesure facilement 2θ , cf. notice.
- On reste dans un cadre non relativiste, puisque pour $U = 5$ kV on a $v_f \approx 0,14c$ soit $\gamma \approx 1,0099$.
- Lire [4] p 202

Précision : pourquoi des cercles? Il s'agit de cônes de diffraction coupés par l'écran, cf. méthode de Debye-Scherrer. Le graphite étant en poudre, il y aura toujours un cristal dans la bonne direction, d'où les cônes.

* *Slide* : expérience de Davisson et Germer.

2) Relation(s) de de Broglie

[1] p 1170 Particule, caractérisée par une énergie E et une quantité de mouvement p . Onde, caractérisée par λ et ν :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

où $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s (constante de Planck) ; et (analogue à la relation de Planck-Einstein pour le photon) :

$$E = h\nu$$

Préciser que les phénomènes quantiques sont sensibles dès que $\lambda \gtrsim L$.

Exp vérification de la cohérence $\lambda_{\text{exp}} = \lambda_{dB}$ étant donnée l'accélération sous la tension U . * Résultats pour Davisson et Germer.

ODG pour des objets microscopiques et un homme qui marche.

Comment décrire l'état de la particule? _____

3) Notion de fonction d'onde

[2] p 19 Suivant l'hypothèse de de Broglie, trajectoire remplacée par un état dépendant du temps. Cet état est caractérisé par la *fonction d'onde* $\psi(M, t)$.
 [1] p 1173 — Interprétation en probabilité de présence $dP(M, t) = |\psi(M, t)|^2 d\tau$
 — Condition de normalisation

Exemple de fonction d'onde (fonction d'onde de de Broglie), non physique mais qui sert de "base" :

$$\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$$

Armé de ce concept de fonction d'onde et de son interprétation probabiliste, on peut interpréter des expériences ondulatoires, comme les célèbres fentes d'Young... avec des électrons! _____

4) Fentes d'Young avec des ondes de matière

Selon le temps, cette partie peut très bien être condensée en : "bon c'est tout pareil qu'en optique, voilà l'interfrange, on mesure, boum."

[1] p 1211 Prenons par exemple une fonction d'onde sous forme d'onde plane (qui correspond assez logiquement à une particule libre).

* Calcul de l'amplitude de probabilité sur l'écran, on retrouve les résultats d'optique.

Naturellement on a donc l'interfrange $i = \lambda_{dB} D / a$.

Slide : expérience de Carnal et Mlynek [5].

Comment décrire l'évolution quantique de la particule? On a une fonction d'onde, il nous faut en quelque sorte une équation d'onde. _____

II – Dynamique de la fonction d'onde

1) Équation de Schrödinger

On *admet* l'équation de Schrödinger unidimensionnelle :

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}}$$

[1] p 1175 Propriétés :

- premier ordre en temps
- V défini à une constante près : pas grave ça rajoute juste une phase
- linéaire → principe de superposition
- * réversible (écrire l'équation sur ψ^*)

Équation de Schrödinger tridimensionnelle (pour la culture).

2) Solutions stationnaires

État stationnaire $\psi(x, t) = \varphi(x)g(t)$. Attention au sens de "stationnaire" différent de la physique ondulatoire classique, car ψ est intrinsèquement complexe.

[1] p 1176 Équation de Schrödinger indépendante du temps :

— En temps, on obtient :

$$i\hbar \dot{g} = Eg(t) \implies g(t) = e^{-i \frac{Et}{\hbar}}$$

Donc $\psi(x, t) = \varphi(x)e^{-i \frac{Et}{\hbar}}$, on retrouve bien $E = \hbar\omega$ relation de Planck-Einstein.

— Ainsi $|\psi(x, t)|^2 = |\varphi(x)|^2$ indépendante du temps : la densité de probabilité d'une onde stationnaire est indépendante du temps.

— En espace, on obtient :

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + V(x)\varphi(x) = E\varphi(x)}$$

ce qui amène directement l'interprétation des termes d'énergie cinétique et potentielle.

[3] p 280 * Mentionner la démonstration "historique" de Schrödinger qui obtenait cette relation en partant d'une équation d'onde type d'Alembert et revenait ensuite à une expression générale non stationnaire.

3) Évolution d'une particule libre

[1] p 1200 Solution pour une particule libre : onde de de Broglie $\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$ où

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

(Bien préciser que l'on n'a pas le choix de $kx - \omega t$ ou $\omega t - kx$, toujours parce que la fonction d'onde est complexe...)

Vitesse de phase. Il y a *dispersion*. Caractère non physique des ondes de de Broglie → paquet d'ondes!

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(k) e^{i(kx - \omega(k)t)} dk$$

Déjà vu en électromagnétisme, vitesse de groupe :

$$v_g = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_0} = \frac{\hbar k_0}{m} = v_{\text{particule}}$$

Python LP39_dispersion dispersion d'un paquet d'ondes.

[1] p 1180 * Lien avec l'inégalité de Heisenberg spatiale $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$.

[1] p 1205

$|\psi|^2$ donne la densité de probabilité de la particule. Lorsqu'elle se déplace, la densité est donc modifiée, tout en étant globalement conservée : on sent qu'il va y avoir une analogie avec les équations de conservation connues (charge, quantité de mouvement).

4) Densité de courant de probabilité

Selon le temps :

[3] p 289 — Démonstration complète,

$$\rho = |\psi|^2 \quad ; \quad \vec{j} = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)$$

qui pour une onde de de Broglie se ramène à

$$\vec{j} = \rho \vec{v} = |\psi|^2 \frac{\hbar \vec{k}}{m}$$

[1] p 1207 — Cas direct de la particule libre : analogie avec les vecteurs courant connus $\rho \vec{v}$.

Ouverture : effets ondulatoires au-delà des expériences "d'optique" :

— conditions aux limites \implies quantification des $\vec{k} \implies$ quantification de E !

— existence d'ondes de matière évanescentes (= dans des zones classiquement inaccessibles) : effet tunnel.

40 Confinement d'une particule et quantification de l'énergie ★

Niveau CPGE

Prérequis Équation de Schrödinger, principe de Heisenberg, ondes (stationnaires, évanescentes)

Références

- [1] *Physique tout-en-un PC | PC*, 4^e édition*, Dunod (2016).
- [2] *Mécanique Quantique, Tome 1*, Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloë, Hermann (1997).
- [3] *Quantique : fondements et applications*, Pérez et al., De Boeck (2013).
- [4] *Mécanique quantique 1. Fondements et premières applications*, Claude Aslangul, De Boeck (2007).

-
- [1] p 1237 — Situation très habituelle en physique : une particule piégée dans un potentiel. En physique classique, état fondamental = particule fixe au fonds du puits. En physique quantique... c'est plus compliqué!
- Énergie de confinement via le principe de Heisenberg.
- On a déjà vu les effets du confinement sur des ondes, en électromagnétisme par exemple : quantification des vecteurs d'onde. En quantique $E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \implies$ quantification de l'énergie!
- On sent déjà les deux effets du confinement : minimum d'énergie non nul (et augmentant avec le confinement) + quantification des niveaux d'énergie. Objectif : voir ça concrètement. _____

I – Puits de potentiel infini

On se restreindra à l'étude de solutions stationnaires $\psi(x, t) = \varphi(x)e^{-iEt/\hbar}$.

1) Mise en équation. Résolution.

- [1] p 1232 Modélisation du puits infini. Dans les zones où $V(x) = \infty$, on voit via Schrödinger que nécessairement $\varphi = 0$. Équation dans la zone $0 \leq x \leq a$:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\varphi = 0$$

Conditions aux limites (**très important**) :

- on admet que φ , qui doit vérifier l'équation de Schrödinger, est continue. (Pseudo-argument : on voit mal comment $|\varphi|^2$ serait discontinu en tant que densité de probabilité, donc va pour φ éventuellement préciser que ce ne serait pas vrai si le potentiel était atrocement pathologique (en δ'').
- pour $\varphi'(x)$, on n'en parle pas maintenant. La dérivée de la fonction d'onde n'est continue que si le potentiel reste borné.

Résolution : $E \leq 0$ useless, $E > 0$ normalisation et énergies. *Au tableau* : représenter les $\varphi_n(x)$. * Densité de probabilité de présence.

2) Niveaux d'énergie

Les représenter. Bien appuyer sur les deux messages : fondamental non nul (en accord avec Heisenberg) et quantification.

Analogie et différences avec la corde de Melde : la quantification de k est commune, mais pas la quantification de l'énergie.

Niveaux en n^2 : aux grand n , l'écart relatif est en $2/n$ et on retrouve des niveaux de plus en plus proches.

3) Applications

- [1] p 1238 Calcul d'ODG pour un électron, un nucléon. Modélisation très simple mais bons ordres de grandeur! * Exemple des polymères conducteurs? Du beta-carotène?
- [3] p 199

Ce premier modèle présentait déjà tous les ingrédients pressentis au début de la leçon. Mais continuons en augmentant le réalisme. Pour des énergies E pas forcément faibles devant la profondeur V_0 d'un puits, on ne peut pas raisonnablement le considérer infini. Traitons désormais explicitement le cas d'un puits fini. _____

II – Puits de profondeur finie

* Exemples de vrais systèmes : [3] p 211.

1) Mise en équation

- [1] p 1245 Trois sections, potentiel symétrique en 0. Équation de Schrödinger dans chaque section. Conditions aux limites :
- On admet toujours la continuité de φ .
 - Démonstration de la continuité de $\varphi'(x)$ puisque le potentiel reste borné par intégration de l'équation de Schrödinger.
- Introduction des notations k et q . On va rechercher (par commodité) des solutions paires ou impaires¹.

2) Résolution

- États de diffusion : pas de quantification.
États liés : écriture des équations, résolution graphique (*Slide*) + Python : LP40_Puits_fini.py
- Il existe toujours une solution (état fondamental pair, sans annulation → énergie cinétique minimale)
 - Lorsque l'énergie augmente, alternance états pairs/impairs
 - * Remarquer l'alternance des zéros

3) Interprétation

- [1] p 1245 Profondeur de pénétration des ondes évanescentes $\delta \propto 1/\sqrt{V_0 - E}$. Relier ça à Heisenberg spatial, comparaison avec le puits infini.
Limite du puits infini, on retrouve les résultats précédents.

REMARQUE : la partie suivante n'a pas le temps d'être traitée, je la laisse pour les références, éventuellement utiles pour les questions.

* Approche du confinement de l'électron : atome d'hydrogène

On suppose le noyau fixe, équation de Schrödinger stationnaire :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) \right] \varphi(r) = E\varphi(r)$$

- [2] p 788 $V(r)$ est le potentiel de Coulomb.
[2] p 801 C'est beaucoup plus compliqué et en-dehors de cette leçon car : potentiel de Coulomb plus compliqué + laplacien sphérique (donc dépendance angulaire).
Confinement donc quantification de l'énergie. *Slide* : niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. En bref, on résout l'équation radiale qui donne l'énergie, éventuelle dégénérescence due aux termes angulaires.

Ouverture : application à des potentiels plus compliqués (oscillateur harmonique², potentiel coulombien).

Quelques remarques

- Sur la démonstration de la continuité de ψ , on peut consulter notamment [4] p 524
- A-t-on forcément $E \geq V_{\min}$?
A priori oui : pour les états liés on peut rendre la fonction d'onde réelle (*pourquoi?*), et l'hypothèse que $E < V(x) \forall x$ rend la fonction non-normalisable (cf. la convexité/concavité). ([4] p 529)
Autre démonstration : cf. [2] p 350

1. Raison fondamentale : les opérateurs hamiltonien \hat{H} et parité $\hat{\Pi}$ commutent.
2. Pour l'OH, consulter l'ouvrage *Mécanique quantique* de Basdevant et Dalibard, qui le traite avec le formalisme des fonctions d'onde (et utilise des résultats mathématiques nécessaires sur les polynômes d'Hermite).

41 Effet tunnel

Niveau CPGE

Prérequis équation de Schrödinger, inégalité de Heisenberg, courant de probabilité, puits de potentiel fini, radioactivité (lycée)

Références

- [1] *Physique tout-en-un PC | PC**, M-N Sanz et al., Dunod (2016).
- [2] *Mécanique quantique I*, Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloë.
- [3] *Éléments de physique nucléaire*, W. E. Meyerhof.
- [4] *Le microscope à effet tunnel*, Bernard Leroy, BUP n°699.
- [5] *Abrégé de mécanique quantique à l'usage de la préparation à l'agrégation de physique*, Jean Hare.

Étude du puits fini : la fonction d'onde "déborde" dans la zone classiquement interdite. Si cette zone est suffisamment fine, ne pourrait-on pas traverser?... C'est l'effet tunnel!

Avant de considérer des applications, on va traiter le cas standard de la traversée d'une barrière de potentiel.

I – Barrière de potentiel

1) Position du problème

- [1] p 1250 Barrière d'énergie potentielle d'épaisseur finie, graphique (*au tableau*).
- [2] p 73 Analyse classique. Analyse quantique? On va s'intéresser au cas¹ $E < V_0$. Équation de Schrödinger dans chaque zone. On définit $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ et $q = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$.

2) Résolution mathématique

Conditions de raccordement :

- continuité de ψ
 - continuité de $d\psi/dx$ car saut fini de potentiel. * Démonstration.
- Forme des solutions dans chaque domaine. Pas d'onde provenant de $x = +\infty$.

3) Transmission à travers la barrière

- [1] p 1256 *Slide* : graphe de la densité de probabilité : onde évanescence sous la barrière. Profondeur de pénétration via Heisenberg? ODG δ .
- Coefficient de transmission en courant de probabilité² $\mathcal{T} = \frac{||\vec{j}_t||}{||\vec{j}_i||} = |A_3|^2 / |A_1|^2$. Calcul non développé :

$$\mathcal{T} = \dots$$

Approximation de la barrière épaisse. *Slide* : graphe de \mathcal{T} avec et sans approximation.

ODG de \mathcal{T} : effet visible aux très basses échelles de masse et d'énergie (*Slide*).

Cet effet va donc être très présent à l'échelle atomique. Il offre ainsi une modélisation particulièrement satisfaisante de la radioactivité α .

II – Radioactivité α

1) Modélisation

- [3] p 153 Exemple de désintégration α de l'uranium 238. Observations expérimentales et nécessité de l'effet tunnel.
- [1] p 1262 Modélisation : particule α existant dans le noyau, peut-elle s'échapper? *Au tableau* : schéma des potentiels.
- [5] p 88

1. Pour le cas $E > V_0$, cf. [2] p 73

2. Attention, le courant de probabilité associé à une onde évanescence est nul. \vec{j} est non nul dans la barrière grâce au terme *croisé* entre l'onde évanescence et l'onde anti-évanescence.

2) Résolution et comparaison à l'expérience

On associe des barrières infinitésimales, de coefficient de transmission

$$d\mathcal{T} \propto \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V(r)-E)}dr\right) \implies \mathcal{T} \propto \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{r_0}^{r_1} \sqrt{2m(V(r)-E)}dr\right)$$

[5] p 90 * Calcul de l'intégrale. On obtient :

$$\mathcal{T} = A \exp\left(a(Z) - \frac{b}{\sqrt{E}}\right)$$

[1] p 1263 Temps de demi-vie radioactive $\tau_{1/2} = \tau_0 \ln 2 / \mathcal{T}$.

Slide : graphe $\ln \tau_{1/2} = f(1/\sqrt{E})$. Incroyable de voir une loi vérifiée sur autant d'ordres de grandeur!

Discussion sur l'approximation barrière épaisse, WKB et compagnie

L'approximation de barrière épaisse peut sembler paradoxale, puisque

— On l'applique à des tranches $dx \rightarrow 0$

— On ne considère pas l'onde évanescente réfléchi dans chaque tranche

Cf. [5] p 83 et Appendice K_V pour des discussions.

L'effet tunnel permet donc d'expliquer des observations de physique fondamentale. Comme souvent en physique, on retourne le mode de pensée pour en tirer des applications technologiques très utiles. On a ainsi développé une méthode de microscopie particulièrement astucieuse. _____

III – Microscopie à effet tunnel

1) Principe du courant tunnel

[3] p 1257 Schéma global. Prix Nobel 1986.

Modélisation des potentiels. ODG de la hauteur (travail d'extraction). Courant tunnel $I \propto \mathcal{T}$:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{2d}{\delta}\right)$$

Cette dépendance exponentielle explique la précision incroyable de ce microscope!

Slide : schéma global.

2) Modes de fonctionnement

[4] p 1271 Conditions : pointe très fine, distance faible, position régulée (quartz piézoélectriques), vibrations éliminées.

[1] p 1258 Topographie, spectroscopie.

Analogie en optique ondulatoire classique : la réflexion totale frustrée (utilisée notamment en microscopie de fluorescence par réflexion totale interne). _____

42 Fusion, fission †

Niveau L3

Prérequis structure de l'atome (noyau, structure électronique), interactions fondamentales, radioactivité, électrostatique, effet tunnel

Références

- [1] *Le monde subatomique, énigmes et trouvailles*, Luc Valentin.
- [2] *Physique nucléaire : des quarks aux applications*, Le Sech, Ngô.
- [3] *Le nucléaire expliqué par des physiciens*, Bernard Bonin.
- [4] *La fusion nucléaire : de la recherche fondamentale à la production d'énergie?* Rapport de l'Académie des Sciences.
- [5] *Énergie nucléaire*, Basdevant et al.

La compréhension de la structure fondamentale de la matière a véritablement "changé la face" du monde au XX^e siècle. Des avancées théoriques et expérimentales majeures, notamment en physique nucléaire, ont permis de développer de nouvelles sources d'énergie inimaginables auparavant, mais ont aussi parfois mené au pire : le "nucléaire" est notoirement connu pour les accidents qui lui sont associés, ou pour les armes de destruction massive. On peut ainsi citer la bombe A et la bombe H, respectivement associées aux phénomènes qui nous intéressent dans cette leçon : fission et fusion nucléaires.

Objectif de cette leçon : se donner une première approche de physique nucléaire, via des modèles effectifs relativement simples, afin d'arriver à une relative compréhension des mécanismes à l'œuvre pour la fission et la fusion.

I – Le noyau : structure et stabilité

1) Cohésion du noyau

- [2] p 33 Interactions mises en jeu : problème à A corps très compliqué (on ne sait pas calculer l'interaction nucléaire à partir de la chromodynamique quantique + effets de milieu).
- [1] p 51 Énergie de liaison $E_l(Z, A)$, courbe d'Aston. *Slide*
-

On a besoin de modèles de structure nucléaire qui, étant donné la complexité du problème réel, ne pourront décrire qu'une partie des phénomènes observés.

2) Modèle de la goutte liquide

- [1] p 143 Le rayon nucléaire varie en première approximation comme $R = r_0 A^{1/3}$ → densité nucléaire à peu près la même pour tous les noyaux ⇒ matière nucléaire = liquide incompressible. Quelle serait alors son énergie? Travaux de Bether et Weizsäcker (1935).
- [2] p 218 — Interaction nucléaire à courte portée, de même que dans un liquide il y a des interactions intermoléculaires qui ne se "transmettent pas" à travers la molécule. Conséquence : énergie proportionnelle au nombre de particules $E_V = a_V A$.
- Le fait que $E_l/A \approx 8$ eV pour les gros noyaux ($A \geq 40$ et même moins) confirme d'autant plus cette analogie de la goutte liquide.
- Mais un noyau n'est pas infini, les nucléons à la surface "ressentent moins d'interactions" ⇒ $E_S \propto -4\pi R^2 = -a_S A^{2/3}$.
- Il faut de plus tenir compte de la répulsion coulombienne entre protons. Telle une sphère de rayon R et charge Ze , cela diminue l'énergie de liaison de $E_C = -a_C \frac{Z^2}{A^{1/3}}$.
- Terme d'asymétrie (explication [2] p 28, détails [1] p 148, ici admis) $-a_a \frac{(A-2Z)^2}{A}$. Il tend à équilibrer le nombre neutrons/protons.
- Énergie d'appariement δ , qui traduit la volonté des nucléons de "se coupler deux par deux" (considération de spin) : noyaux pairs/pairs très content ($a_p/A^{1/2}$), pair/impair moyen content, impair/impair pas du tout content ($-a_p/A^{1/2}$).

Finalement :

$$E_l(A, Z) = a_V A - a_S A^{2/3} - a_C \frac{Z^2}{A^{1/3}} - a_a \frac{(A-2Z)^2}{A} + \delta$$

3) Comparaison à l'expérience

* Python LP42_Bethe_Weizsacker.py ajustement de la courbe d'Aston pour obtenir les coefficients a_V, a_S, a_a, a_c, a_p (finalement, ne donner que les valeurs : [2] p 29).

Slide pour mieux y voir. Deux observations :

[1] p 153
[2] p 37

- Écart pour les noyaux très légers (faible statistique de nucléons);
- Stabilité particulière des noyaux magiques : existence d'un *modèle en couches*, à présenter par simple analogie avec la structure électronique (modèle de champ moyen, noyaux magiques = gaz nobles). On comprend d'autant mieux le terme d'asymétrie.

Lorsqu'on regarde la courbe d'Aston, on voit qu'autour de ^{56}Fe , on a les noyaux les plus stables. On comprend ainsi que des noyaux plus lourds pourraient chercher à se scinder pour augmenter leur stabilité (#Fission), de même que des noyaux plus légers pourraient s'associer dans la même optique (#Fusion).

II – Fission nucléaire

1) Description de la fission

Découverte en 1939 par Hahn, Strassmann et Meitner¹ : bombardement d'uranium par des neutrons pour former des noyaux plus lourds (transuraniens).

[2] p 71

Fission spontanée : modèle de la goutte liquide, *slide* énergie/déformation, compétition terme de surface et coulombien (volume globalement conservé) → *paramètre de fissilité, barrière de fission*. **Attention** il ne faut pas écrire a_c et a_S comme constantes qui interviennent, puisqu'elles n'étaient valables que pour une goutte sphérique.

Exemple $^{235}_{92}\text{U} \rightarrow ^{140}_{54}\text{Xe} + ^{92}_{38}\text{Sr} + 3^1_0\text{n}$, énergie libérée 200 MeV. Demi-vie relative à la fission spontanée, cf. Wikipédia ("Fission spontanée").

Fission induite :

[2] p 198

- Notion de neutrons lents et rapides.
- Noyaux fissiles/fertiles, donner l'exemple de l'uranium 238. Pourquoi certains sont fissiles et pas d'autres? Lien avec l'énergie d'appariement². Pour des noyaux pair/pair comme $^{238}_{92}\text{U}$, il est possible de faire de la fission induite avec des neutrons rapides. cf. aussi [1] p 214
- Produits de fission asymétriques (*Slide*) : le rôle des noyaux magiques ressurgit ici.

2) Production d'énergie nucléaire

[2] p 194
[3] Chap. 4

Objectif : réaction en chaîne.
Admis : nécessité d'utilisation de neutrons thermiques → modérateur.
ODG sur la fission de l'uranium ([2] p 198), exemple d'un REP (*Slide*).
Déchets nucléaires. * Mentionner les réacteurs à neutrons rapides.

[1] p 223

Transition : énergie propre, source : le Soleil. Source de l'énergie du Soleil : la fusion! _____

III – Fusion nucléaire

1) Principe et exemples

[2] p 210

Réaction deutérium + tritium³, libération de 17,6 MeV (80 % dans le neutron, soit 14 MeV, et 20 % dans le noyau He). Énergie libérée par nucléon, à comparer avec la fission (ce que l'on comprend bien vu la pente de la courbe d'Aston).

Barrière coulombienne (calcul ODG pour une distance ~ 10 fm, $Z_1 = Z_2 = 1$), effet tunnel. Température à atteindre (centaine de millions de degrés), et qui augmente avec la taille des noyaux impliqués.

Exemple : nucléosynthèse stellaire (*Slide*). Bilan de la chaîne proton-proton.

1. Lise Meitner et le prix Nobel, histoire d'un vol...
2. Les noyaux pair/impair ont un surplus d'énergie en capturant un neutron grâce à l'appariement (par exemple $^{235}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{236}_{92}\text{U}^*$ état excité), d'où l'aisance à franchir la barrière de fission.
3. Réaction cool car on produit de l'hélium (noyau magique).

2) Vers une fusion contrôlée?

- [1] p 225 Nécessité du confinement.
[2] p 210 Projets : confinement magnétique, confinement inertiel . Actuellement, l'énergie fournie est supérieure à l'énergie dégagée par la fusion.
[2] p 211, [4]

43 Évolution temporelle d'un système quantique à deux niveaux

Niveau L3

Prérequis équation de Schrödinger, formalisme de Dirac, facteur gyromagnétique

Références

- [1] *Mécanique quantique, tome 1*, C. Cohen-Tannoudji et al., Hermann (1997).
- [2] *Mécanique quantique 3*, Claude Aslangul, De Boeck (2009).
- [3] *12 leçons de mécanique quantique*, Jean-Louis Basdevant, Vuibert (2006).

Description de la dynamique d'un état quantique : résolution de l'équation de Schrödinger. Pour cela on recherche les états propres du hamiltonien (\rightarrow quantification de l'énergie), on sait comment ils évoluent et on superpose (linéarité).

Objectif : décrire l'évolution d'une particule ayant différents niveaux d'énergie. Pour simplifier, on n'en considèrera que deux, ce qui amène déjà les aspects importants et nouveaux dus à la mécanique quantique.

I – Système à deux niveaux et couplage

On considère comme "exemple-modèle" un spin 1/2 : atome d'argent ou électron par exemple.

1) Description d'un état général

* Résultats expérimentaux : expérience de Stern et Gerlach (la valeur obtenue pour μ_z correspond directement au magnéton de Bohr!).

[1] p 391 Opérateur $\hat{S}_{\vec{u}}$ qui décrit la mesure du spin selon l'axe \vec{u} . Fixons un axe, z , on définit $|+\rangle_z$ et $|-\rangle_z$ les états propres de \hat{S}_z . Représentation matricielle dans la base $\{|+\rangle_z, |-\rangle_z\}$.

Représentation matricielle de \hat{S}_x et \hat{S}_z (admisses), on en déduit $\hat{S}_{\vec{u}}$. *Slide* : états propres $|\pm\rangle_{\vec{u}}$.

2) Précession de Larmor

Champ magnétique permanent suivant \vec{u}_z :

$$\hat{H} = -\gamma B_0 \hat{S}_z = \omega_0 \hat{S}_z$$

[1] p 402 État initial de direction quelconque. Équation de Schrödinger, évolution de $|+\rangle_z$ et $|-\rangle_z$, $\theta(t)$ et $\varphi(t)$. Il s'agit de la précession de la direction $\vec{u}(t)$ dans laquelle la composante est $\hbar/2$ avec certitude.

3) Ajout d'un couplage

Important : c'est tout pareil, il faut juste écrire les bons états propres. Là où c'est intéressant, c'est que les états propres non perturbés sont souvent les états intéressants, et sont ceux accessibles à l'expérience.

[1] p 404 Généralisation de l'étude précédente : deux niveaux E_1 et E_2 associés aux états φ_1 et φ_2 . Ajout d'un couplage W (le prendre direct non-diagonal).

[1] p 406 Diagonalisation du hamiltonien, nouveaux états propres, nouvelles énergies propres. Cela revient à avoir changé la direction \vec{u} des états propres. En effet, tout revient à avoir ajouté un champ B_x !

Variations de E_+ et E_- en fonction de $(E_1 - E_2)$: application à la liaison chimique.

4) Aspect dynamique : oscillations de Rabi

[1] p 412 On part de l'état $|\varphi_1\rangle$, qui n'est donc *pas* un état propre du hamiltonien. Pour obtenir l'évolution, on décompose dans la base adaptée $\{|\psi_+\rangle, |\psi_-\rangle\}$.

$$\mathcal{P}_{1\rightarrow 2}(t) = \sin^2 \theta \sin^2 \left(\frac{E_+ - E_-}{2\hbar} t \right)$$

Important : il s'agit de la probabilité qu'une mesure à l'instant t corresponde à l'état $|\varphi_2\rangle$ en étant parti de $|\varphi_1\rangle$.

[3] p 24 **Oscillations de neutrinos** Slide : contexte : problème des neutrinos solaires. Prix Nobel 2015. Les états produits par interaction faible ne correspondent pas aux états propres du hamiltonien :

$$\begin{pmatrix} |\nu_e\rangle \\ |\nu_\mu\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\nu_1\rangle \\ |\nu_2\rangle \end{pmatrix}$$

Les vrais états propres ont des énergies (développement ultra-relativiste¹) $E_i = pc + \frac{m_i^2 c^4}{2pc}$. Probabilité de trouver un neutrino initialement $|\nu_e\rangle$ dans cet état à l'instant t :

$$\mathcal{P}_e(t) = 1 - \mathcal{P}_{e \rightarrow \mu}(t) = 1 - \sin^2(2\theta) \sin^2\left(\frac{\Delta m^2 c^4}{4\hbar pc} t\right) = 1 - \sin^2(2\theta) \sin^2\left(\frac{\pi l}{L}\right)$$

où $L = 4\pi\hbar pc / (\Delta m^2 c^2)$ et $l = ct$.

Slide : résultats expérimentaux. * Mentionner qu'en réalité il y a trois espèces de neutrinos.

Revenons à l'exemple du spin 1/2, qui sert en fait de modèle puisque tous les systèmes à deux niveaux peuvent s'y ramener. Pour un couplage constant, c'était pas très intéressant : le seul problème est que l'on ne prenait pas les états propres.

Quid d'un couplage variant dans le temps? Étudions ainsi les oscillations forcées d'un système quantique à deux niveaux.

II – Oscillations forcées : exemple de la résonance magnétique nucléaire

1) Couplage sinusoïdal

On peut consulter [2] § 18.11, et on va suivre [1] p 444.

Par rapport au seul champ magnétique \vec{B}_0 , ajout d'un champ tournant $\vec{B}_1(t)$ dans le plan (Oxy) . C'est a priori compliqué → passage au "référentiel tournant" :

- de manière pédestre, suivre [1]
- plus élégamment avec \hat{S}_z , suivre [2] et la note de [1] p 445

[1] p 445 Quelle que soit la méthode, on se ramène à :

$$\tilde{H} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\Delta\omega & \omega_1 \\ \omega_1 & \Delta\omega \end{pmatrix}$$

2) Formule de Rabi et résonance

[1] p 446 On veut calculer $\mathcal{P}_{+ \rightarrow -}(t) = |\langle - | \psi(t) \rangle|^2 = |\langle - | \tilde{\psi}(t) \rangle|^2$.

Application directe de la formule de Rabi, boum.

Python pour illustrer la formule obtenue, montrer la résonance.

En chimie : B_0 dépend de l'environnement chimique du proton (écranage), donc différentes fréquences de résonance selon les protons. C'est de la spectroscopie!

Systèmes modélisables par un système quantique à deux niveaux : molécules diatomiques, molécule d'ammoniac, deux niveaux d'énergie proches d'un atome,...

Complexification : couplage entre systèmes. C'est le cas en RMN : de même qu'en classique, augmentation du nombre de résonances.

1. En fait il y a une très grosse subtilité, cf. *Modern Particle Physics*, Thomson.

44 Capacités thermiques : description, interprétations microscopiques

Niveau L3

Prérequis Thermodynamique (principes, calorimétrie), ensemble canonique, densité d'états avec CL périodiques, statistiques quantiques

Références

- [1] *Thermodynamique*, Bertin, Faroux, Renault, Dunod, 1984.
- [2] *Physique Statistique*, Diu, Guthmann, Lederer, Roulet.
- [3] *Thermodynamique*, Diu, Guthmann, Lederer, Roulet.
- [4] *Physique de l'état solide, 7^e édition*, Charles Kittel, Dunod, 1998.

Déjà vu en thermodynamique : le concept de "capacité thermique" permet de traduire la capacité d'un corps à emmagasiner de l'énergie via un changement de température.

Objectif de la leçon : voir que cette énergie est stockée dans différents degrés de liberté qui seront "activés" lorsque l'énergie thermique $k_B T$ sera suffisante; cette compréhension des mécanismes d'excitation de la matière permettra d'en déduire les capacités thermiques et de comparer aux résultats expérimentaux.

I – Description thermodynamique

1) Définition

- Définition : [3] p 78 et p 249
- Capacité thermique à volume constant, à pression constante. Définition à partir de S puis de U et H . Noter qu'on a la même définition en physique statistique, par exemple $C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$.

2) Quelques propriétés

- Extensivité (évidente d'après la définition).
- Signe positif.
- * Relation de Mayer généralisée ([1] p 244, [3] p 251). *Ne pas la présenter, mais la réviser pour les questions.*
- [3] p 144 — Principe de Nernst : $C_V \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow 0$.
Rappeler qu'on peut mesurer des capacités thermiques par calorimétrie.
Slide : Résultats expérimentaux pour solides et gaz (ne pas afficher les abscisses T_{rot} et T_{vib} , laisser le "mystère"). ODG.
- [1] p 166

Peut-on développer des modèles pour expliquer ces courbes expérimentales? On va commencer par les gaz parfaits, et le message sera par la suite toujours le même : pour une température T donnée, on peut activer les excitations de la matière d'énergie inférieure ou égale à $k_B T$.

II – Capacité thermique des gaz

1) Gaz parfait monoatomique

Rappel du théorème d'équipartition de l'énergie (supposé connu) :

- Chaque terme quadratique de l'hamiltonien a une valeur moyenne de $k_B T/2$.
- * *À savoir* : remarque sur les coordonnées sphériques (note de [2] p 307)
- [2] p 303 — Conditions d'application : description classique du système
- [2] p 293 Hamiltonien du gaz parfait. On se restreint ici aux gaz parfaits classiques.

$$\epsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \quad \text{pour une particule}$$

Pas de structure interne, que des mouvements de translation + pas d'interactions.

Application du théorème d'équipartition,

$$U_{\text{mono}} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T \quad \Rightarrow \quad C_{V,m} = \frac{3}{2} R \quad ; \quad C_{P,m} = \frac{5}{2} R$$

ODG : valeurs pour des gaz nobles (argon, néon, krypton), cf. Wikipédia.

2) Gaz parfait diatomique

Degrés de liberté supplémentaires pour une molécule diatomique.

Vibration

- [2] p 334 — Oscillateur harmonique quantique, calcul de la fonction de partition associée.
— Température caractéristique T_{vib} , capacité thermique.

$$C_V = Nk_B \left(\frac{T_{\text{vib}}}{2T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{T_{\text{vib}}}{2T} \right)}$$

- Deux cas
1. si $k_B T \ll k_B T_{\text{vib}} \equiv \hbar\omega$, **degré de liberté "gelé"**
 2. si $k_B T \gg k_B T_{\text{vib}}$, on retrouve l'équipartition. Faire le lien avec une description continue et donc classique des niveaux d'énergie.
- ODG de $\hbar\omega_{\text{vib}} \sim 0,1 \text{ eV}$

Important : notion de degré de liberté gelé, aux hautes températures on peut le traiter classiquement et simplement appliquer l'équipartition.

Rotation

- [2] p 339 — Deux degrés de liberté ($\frac{1}{2}I(\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta\dot{\varphi}^2)$), en traitement classique cela rajoute $k_B T$ à l'énergie moyenne.
— * Estimation de T_{rot} par $k_B T_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I}$. ODG $T_{\text{rot}} \sim 10^1 \text{ K}$.
— * Faire le lien entre les $\hbar\omega$ et les bandes d'absorption (notamment IR).
Capacité thermique classique selon que les degrés de liberté soient gelés ou non $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ ou $\frac{7}{2}R$.
Wikipédia : valeurs pour H_2 , N_2 , Cl_2 , I_2 . On explique la courbe présentée en I-2) (révéler les abscisses T_{rot} et T_{vib}).
[2] p 333 * Justifier que l'on n'a pas considéré les degrés de liberté d'excitation du nuage électronique.

- [1] p 179 On a compris comment expliquer l'évolution avec la température de la capacité thermique des gaz. Cependant on a aussi montré plus tôt que $C_V \rightarrow 0$ lorsque $T \rightarrow 0$: ce n'est pas en contradiction avec ce qui précède, puisqu'il ne faut pas oublier les transitions de phase! Étudions donc dans cette dernière partie des modèles décrivant la capacité thermique des solides. _____

III – Capacité thermique des solides cristallins

On se restreindra, évidemment par simplicité, aux cristaux parfaits. Pour les solides (que l'on prendra ici quasi incompressibles), $C_P \simeq C_V$.

1) Résultats expérimentaux

À "haute température" (i.e. température ambiante pour presque tous les solides) : $C_{V,m} = 3R$, loi de Dulong et Petit (1819).
Interprétation via l'équipartition de l'énergie : N oscillateurs harmoniques 3D indépendants.

Pour interpréter ce qu'il se passe aux plus basses températures, on adopte un modèle quantique directement inspiré de cette constatation classique. _____

2) Modèle d'Einstein (1907)

- [2] p 379 — N OH quantiques 3D indépendants, pulsation propre ω_E .
— On a déjà calculé la fonction de partition et la capacité thermique pour un OH quantique (degrés de liberté de vibration pour un gaz diatomique), les résultats sont identiques :

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

- Limite haute température : equipartition.

- Limite basse température.
- ODG T_E

[4] p 116

Slide : capacité calorifique à basse température de l'argon solide.

Comment expliquer cette dépendance en T^3 de la capacité thermique à basse température? Il manque un ingrédient essentiel : les oscillateurs sont couplés.

3) Modèle de Debye

Pour un traitement détaillé, [2] p 382 et [4] p 114.

Traitement semi-qualitatif du modèle de Debye :

- Pour simplifier, cristal à une dimension.
- On peut considérer la propagation d'ondes, on obtiendrait la relation de dispersion :

$$\omega(k) = 2\omega_0 \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$$

- *Slide* : relation de dispersion $\omega(k)$ dans la première zone de Brillouin.
- Approximation de Debye : $\omega = c_S k$. Idem à 3D. *Si manque de temps, on peut directement donner cette formule.*
- Argument rapide :
 - Proportion de modes excités : $\text{Vol}_{k_B T} = \frac{4}{3}\pi(k_B T)^3$ volume de la sphère de rayon $k_B T$ dans l'espace des \vec{k} (plus précisément, $k_B T$ est une énergie mais pas de problème vu la relation linéaire entre ω et k).
 - Volume occupé par l'ensemble des modes : $\frac{4}{3}\pi(k_B T_D)^3$ où on introduit la température de Debye. Elle est définie comme $k_B T_D = \hbar\omega_D = \hbar c_S k_{\text{max}}$, k_{max} étant tel qu'il y ait N modes :

$$\frac{\frac{4}{3}\pi k_{\text{max}}^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = 3N$$

puisqu'il y a en effet $(2\pi/L)/(2\pi/a) = L/a = N$ modes (première zone de Brillouin, les seuls modes autorisés vérifient les CLP en 0 et L).

- L'énergie des modes excités étant environ $k_B T$, on a :

$$U \approx 3Nk_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

et on retrouve bien

$$C_V = 12Nk_B (T/T_D)^3$$

le résultat exact étant ([2] p 392, [4] p 115) $12 \times \frac{\pi^4}{15} Nk_B (T/T_D)^3$.

Slide / Python résultats de Dulong et Petit, Einstein et Debye.

* Cristaux polyatomiques : modes optiques (modèle d'Einstein OK), modes acoustiques (modèle de Debye OK).

[2] p 395

4) * Capacité thermique des électrons de conduction

Clairement pas le temps, mais pour la culture.

Démonstration de $C_{\text{él}} \propto T$:

- Calcul complet [2] p 839 ou [4] p 139
- Modèle : gaz de Fermi d'électrons libres.
- Argument semi-qualitatif :
 - e^- excités = e^- au niveau de la surface de Fermi, proportion T/T_F , en effet :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \implies \frac{dE}{E} = 2 \frac{dk}{k} \implies \frac{k_B T}{k_B T_F} \propto \frac{dk}{k_F}$$

et on calcule le rapport des volumes

$$\frac{4\pi k_F^2 dk}{\frac{4}{3}\pi k_F^3} \propto \frac{dk}{k_F} \propto \frac{T}{T_F}$$

- On en déduit l'énergie interne :

$$U \approx \frac{3}{2} Nk_B T \times \frac{T}{T_F}$$

— Et finalement la capacité thermique :

$$C_V \simeq 3Nk_B \frac{T}{T_F} \propto T$$

Capacité thermique des e^- de conduction $\propto T$: preuve du caractère fermionique du gaz d'électrons!

45 Paramagnétisme, ferromagnétisme : approximation du champ moyen

Niveau L3

Prérequis Milieux magnétiques, électromagnétisme dans la matière, ensemble canonique

Références

- [1] *Physique Statistique*, Diu, Guthmann, Lederer, Roulet.
- [2] *Électromagnétisme 4 – Milieux diélectriques et milieux aimantés*, BFR, Dunod, 1996.
- [3] *Physique de l'état solide 7^e édition*, Charles Kittel, Dunod, 1998.
- [4] *Magnétisme I - Fondements*, Étienne du Trémolet, Collection Grenoble Sciences, 2001.

\hbar or not \hbar

Il est facile de s'emmêler les pinces avec tous les \hbar . Dans cette leçon, on notera $\vec{\mathcal{L}} = \hbar\vec{S}$, $\vec{\mathcal{L}} = \hbar\vec{L}$ et $\vec{\mathcal{J}} = \hbar\vec{J}$ les vrais moments cinétiques. Ainsi \vec{S} , \vec{L} et \vec{J} sont les moments cinétiques "en unités de \hbar ", qui ne peuvent prendre que des valeurs entières ou demi-entières. Par exemple pour le moment cinétique orbital (calcul classique) :

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m}\vec{\mathcal{L}} = -\frac{e\hbar}{2m}\vec{L}$$

Ou encore pour le spin électronique,

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e\hbar}{2m} \times 2 \times \vec{S} = -g_e\mu_B\vec{S}$$

Ne pas faire l'erreur $\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{\mathcal{J}}$, c'est bel et bien $\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{J}$!

On a étudié précédemment les propriétés macroscopiques des corps magnétiques. Force est de reconnaître leur diversité : susceptibilités de signes et ordres de grandeur très différents, ... Peut-on développer une approche microscopique du magnétisme? Cette leçon va être l'occasion de réinvestir des notions de physique statistique et physique quantique sur l'exemple particulier des corps magnétiques.

I – Origine microscopique du magnétisme

1) Moments magnétiques atomiques

[2] p 147 Relation classique entre moment cinétique orbital et moment magnétique. Rapport gyromagnétique. Utiliser la notation $\vec{\mu}_L$ plutôt que $\vec{\mathcal{M}}$. Magnéton de Bohr + valeur.

Moment magnétique intrinsèque (spin), facteur de Landé pour l'électron libre :

$$\vec{\mu}_S = -2 \times \mu_B \times \vec{S}$$

[1] p 311 Moment magnétique total :

[3] p 378

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{J}$$

* Remarque $m_p \gg m_e$ et $\mu \propto 1/m \implies$ seul le moment magnétique des électrons va compter ici.

2) Quelques définitions

[2] p 100 Aimantation (moment magnétique moyen par unité de volume) \vec{M} .

Rappeler que $M = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial F}{\partial B_0} \right|_{T,V,N}$ ([1] p 310).

Définition de la susceptibilité magnétique¹ :

$$\chi = \mu_0 \lim_{B_0 \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial B_0} \simeq \lim_{B_0 \rightarrow 0} \frac{\mu_0 M}{B_0}$$

1. Alors là c'est le bordel, personne n'est d'accord. Pour moi la vraie définition relie \vec{M} et \vec{H} , ce qui coïncide bien dans la majorité des cas avec la définition de cette leçon, puisque si \vec{B}_0 est le champ appliqué on a très souvent $\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}$.

puisque aux faibles valeurs de B_0 , M est généralement proportionnelle au champ appliqué. Avec ce choix, χ est *sans dimension*. Cela correspond à ce que [1] appelle $\tilde{\chi}$, et est en accord avec la définition de [3].

Remarques :

- signe de χ : diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme. **Attention** pour donner un ODG de χ , il faut préciser T et n .
- * Comme $\chi \ll 1$ sauf pour les ferromagnétiques, on a bien $\vec{B} \simeq \vec{B}_0$ et pas de problème. Pour les ferros, qu'est-ce que l'on entend vraiment par \vec{B}_0 dans l'hamiltonien? Ce n'est pas très clair pour moi...

Dans cette leçon on ne s'intéressera pas au diamagnétisme (qui est in fine un simple phénomène d'induction). On supposera qu'il existe des moments magnétiques permanents, et on va étudier leur interaction avec un champ magnétique appliqué. Commençons par le cas où les moments magnétiques sont indépendants : c'est le paramagnétisme.

II – Le paramagnétisme

[4] p 259 Le paramagnétisme s'exprime dans les éléments ayant des couches électroniques non saturées internes¹ ($3d$, $4f$ ou $5f$). La discussion précédente ne décrit en toute rigueur que des atomes ou ions libres, alors que dans la matière on peut considérer deux modèles approximatifs :

- le magnétisme des électrons localisés, décrivant des électrons restant bien localisés autour de leur noyau d'origine (paramagnétisme de Curie)
- le magnétisme des électrons itinérants, décrivant les électrons de conduction (paramagnétisme de Pauli)

1) Hamiltonien et fonction de partition

Suivre [1] p 311.

Pour un moment magnétique, niveaux d'énergie $m_J g \mu_B B_0$. N moments magnétiques indépendants, fonction de partition. Traiter uniquement le cas $J = 1/2$.

Énergie libre.

2) Aimantation et susceptibilité magnétique

[1] p 313 Calcul de l'aimantation² :

$$M = \frac{N}{V} \frac{g \mu_B}{2} \tanh\left(\frac{g \mu_B B_0}{2 k_B T}\right)$$

et de la susceptibilité magnétique

$$\chi_{1/2} = \frac{\mu_0 N}{V} \left(\frac{g \mu_B}{2}\right)^2 \frac{1}{k_B T}$$

Loi de Curie $\chi = C/T$. *Tout faire avec $g = 2$ pour que ce soit plus léger, notamment vu qu'on ne regarde que des électrons?*

Slide : résultats pour $J \neq 1/2$. Fonctions de Brillouin. Résultats expérimentaux ([3] p 380). Remarques :

- C'est S et non pas J qui apparaît sur ce graphe, en effet en regardant l'article original on voit que le moment cinétique orbital est bloqué à $L = 0$.
- Pourquoi est-il bloqué? Lire attentivement [3] p 381 et suivantes. Pour Fe^{3+} et Cr^{3+} , le champ cristallin prédomine (couplage spin-orbite négligeable) et J est remplacé par S . Ce n'est pas vrai pour les terres rares comme Gd^{3+} , mais le blocage est dû au fait que la couche $4f$ est précisément à demi-remplie.
- L'article original vérifie précisément le "quenching" (= blocage, ou plutôt extinction) du moment cinétique orbital, puisque pour Cr^{3+} , on aurait $S = 3/2$, $L = 3$ et $J = 3/2$ d'où $g = 2/5$, ce qui n'ajuste pas du tout bien la courbe expérimentale (Fig. 2).
- Lire aussi [4] p 263.

3) * Paramagnétisme de Pauli

Ne pas traiter cette partie pour se concentrer plus sur le champ moyen, mais la relire pour les questions.

[3] p 390 Argument rapide :

1. Lire [2] p 189, qui explique pourquoi les électrons des couches externes ne peuvent pas participer.

2. Il est tout à fait possible, pour le cas $J = 1/2$, de la calculer sans passer par l'énergie libre ([2] p 165, [3] p 378). Cependant on peut justifier le calcul via F en disant qu'il se généralise directement à $J \neq 1/2$.

- Seuls les états électroniques au bord de la sphère de Fermi peuvent s'orienter suivant \vec{B} (à l'intérieur, tous les états sont déjà occupés).
- On s'attend donc à un paramagnétisme de Curie uniquement pour une proportion $\propto T/T_F$ des électrons du gaz de fermions :

$$\frac{4\pi k_F^2 dk_F}{\frac{4}{3}\pi k_F^3} = 3 \frac{dk_F}{k_F} = \frac{3}{2} \frac{T}{T_F}$$

en effet $\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = k_B T_F$; $\frac{\hbar^2 k_F}{m} dk_F = k_B T$ donc $2 \frac{dk_F}{k_F} = \frac{T}{T_F}$.

- Ainsi on a grosso modo

$$\chi_{\text{Pauli}} = \frac{C}{T} \times \frac{3}{2} \frac{T}{T_F} = \frac{3}{2} \frac{N\mu_0\mu_B^2}{V k_B T_F}$$

où on a pris $g = 2$. C'est exactement la bonne formule! ([1] p 843)

- La susceptibilité est donc, tant que $T \ll T_F$, indépendante de T ($T_F \sim 10^4$ à 10^5 K).
- Ce résultat a eu une importance majeure pour prouver la présence d'un gaz de Fermi d'électrons de conduction dans les métaux.

On n'explique pas tout avec ce modèle, et notamment pas le ferromagnétisme, caractérisé par exemple par la possibilité d'existence d'une aimantation macroscopique non nulle à $\vec{B} = \vec{0}$ (bien remarquer que la formule précédente donnant M s'annule pour $B_0 = 0$). L'ingrédient manquant : l'interaction entre spins.

III – Description du ferromagnétisme

Slide : rappel de résultats expérimentaux ([4] p 92). Donner des ODG de T_C .

1) Hamiltonien de Heisenberg

Comment décrire l'interaction entre spins¹ ?

[1] p 451

- Interaction dipolaire magnétique? Montrer que $E_{\text{mag}} \ll k_B T_C$, donc on ne rend pas du tout compte des températures de Curie observées.
- Interaction d'échange : répulsion coulombienne + principe d'exclusion de Pauli. Avec les mains :
 - spins parallèles : e^- assez distants (fonction d'onde antisymétrique), donc \mathcal{E}_m *atrmCoulomb* faible et \mathcal{E}_{cin} élevée ("confinement")
 - spins antiparallèles : $\mathcal{E}_{\text{Coulomb}}$ plus élevée
- Cet argument montre qu'il va y avoir des différences d'énergie, mais la réalité est bien plus complexe.
- Modélisation par $H_{ij} = -J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$, signe de J .

On ne considère que des interactions avec plus proches voisins \implies éq. (J.8) p 450 [1]. **Attention aux signes** (ne pas prendre les mêmes que Diu), cf. remarque à la fin du plan.

A priori, problème à N corps couplés : il n'a jusqu'ici pas été possible de calculer exactement la fonction de partition d'un système décrit par le hamiltonien de Heisenberg. Nécessité d'une approximation : l'approximation de champ moyen.

2) Approximation de champ moyen

[1] p 454

Principe de l'approximation. Noter que le modèle du "champ moléculaire" de Weiss a été proposé bien avant l'hamiltonien de Heisenberg, qui ne fait qu'être cohérent avec a posteriori.

On est ramené au cas du paramagnétisme, équation d'autocohérence :

$$M = \frac{N}{V} \frac{g\mu_B}{2} \tanh \left[\frac{g\mu_B}{2k_B T} (B_0 + \lambda M) \right]$$

Bien appuyer sur le fait que grâce à l'approximation de champ moyen, on s'est ramené à des spins *indépendants* (ce qui correspond selon certains à ramener la statistique canonique à des facteurs de Boltzmann individuels).

[1] p 456

Résolution graphique en champ nul. Température de Curie, aimantation au-dessus et en-dessous \implies transition ferro/para, exposant critique $\beta = 0,5$ ([1] p 465).

1. Ici on ne parlera plus que de spins, pour des raisons qui me dépassent légèrement. En gros on peut dire que le moment cinétique orbital est bloqué (ce qui est vrai pour les éléments de la couche $3d$, et l'ingrédient physique qui apparaît dans l'intégrale d'échange est bien le spin des électrons).

3) * Système en présence de champ extérieur

Selon le temps :

[1] p 461

- Slide : calcul de M lorsque $B_0 \rightarrow 0$ et $T > T_C$. Susceptibilité magnétique et loi de Curie-Weiss.
- Argument plus rapide. Au-dessus de T_C phase paramagnétique. D'après la loi de Curie $\mu_0 M = \chi_{\text{para}} B$ d'où

$$\mu_0 M = \frac{C}{T} (B_0 + \lambda M) \implies \chi = \frac{\mu_0 M}{B_0} = \frac{C}{T - \frac{C\lambda}{\mu_0}} = \frac{C}{T - T_C}$$

C'est la loi de Curie-Weiss.

Rappeler la puissance de l'approximation de champ moyen (machins couplés \rightarrow machins indépendants dans un potentiel moyenné), et son utilité qui transcende la physique : cf. compléments de [1], Van der Waals, particules chargées...

Ouverture possible : autres ordres magnétiques (antiferromagnétisme, ferrimagnétisme). Domaines de Weiss? _____

Attention convention de signe!

Il y a une apparente contradiction dans [1] entre (A.10) p 311 et (J.8) p 450, puisqu'on change de convention $\vec{\mu} = \pm g\mu_B \vec{J}$.

Heureusement cela n'a pas de conséquence sur la suite des calculs dans le cas du ferromagnétisme, puisque si on rajoute un signe - :

$$H_i = \vec{S}_i \cdot \left[g\mu_B \vec{B}_0 - J \sum_{j \text{ ppv } i} \vec{S}_j \right]$$

l'équation (J. 20) reste valable :

$$\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \frac{pJ}{(g\mu_B)^2} \times \frac{V}{N} \vec{M}$$

car il faut alors rajouter un signe - dans (J. 18) : $\vec{M} = -\frac{N}{V} g\mu_B \langle \vec{S} \rangle$.

46 Propriétés macroscopiques des corps ferromagnétiques

Niveau CPGE

Prérequis magnétisme dans les milieux

Références

- [1] *Electromagnétisme 4*, Bertin, Faroux, Renault, Dunod (1984).
- [2] *Physique de l'état solide 7^e édition*, Charles Kittel, Dunod, 2005.
- [3] *Moteurs et transformations électriques*, Jérémy Neveu.
- [4] *Physique tout-en-un PSI | PSI* 4^e édition*, Dunod, 2017.
- [5] *Conversion de puissance électrique*, Polycopié de TP, Préparation à l'agrégation de physique (Montrouge).

[4] p 663

On a déjà étudié le magnétisme dans les matériaux, et l'écriture des équations de Maxwell associées, avec l'introduction du vecteur aimantation.

[1] p 172

Corps ferromagnétique : corps capable de s'aimanter fortement sous l'influence d'un champ magnétique extérieur, et souvent de conserver une aimantation même en champ nul.

On décrit donc les "aimants permanents", qui propriétés extrêmement utiles par exemple pour le stockage des données, on y reviendra.

I – Aimantation des corps ferromagnétiques

1) Définition

Dans la suite, milieux homogènes et isotropes :

$$\vec{M} = \chi_m(H) \vec{H}$$

Et $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0\mu_r(H)\vec{H}$ où $\mu_r = 1 + \chi_m$.

Exemples de corps ferromagnétiques ([1] p 173), ODG¹ de χ_m (ou μ_r , c'est pareil pour un ferro vu l'ODG) :

$$\chi_m^{\text{ferro}} \sim 10^2 \rightarrow 10^6 \qquad \chi_m^{\text{para}} \sim 10^{-3}$$

Retenir la valeur typique $\mu_r \sim 10^5$. Caractéristique : solides cristallins.

* Mise en évidence **expérimentale** en mesurant L pour une bobine Leybold qui passe de L à $L' = \mu_r L$, en effet $\Phi' = B'S = \mu_r BS = \mu_r \Phi = \mu_r Li \equiv L'i$.

On va directement montrer une première propriété due à cette grande valeur de perméabilité magnétique : la canalisation des lignes de champ.

2) Canalisation des lignes de champ

On suppose ici les matériaux linéaires² $B = \mu_0\mu_r H$.

Faire un schéma avec une interface air ($\mu_r = 1$) et fer ($\mu_r \gg 1$).

[3] p 48

[4] p 692

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{div } \vec{B} = 0 \implies \vec{B}_N^{\text{air}} = \vec{B}_N^{\text{fer}} \\ \text{rot } \vec{H} = \vec{j}_{\text{libres}} = \vec{0} \implies \vec{H}_T^{\text{air}} = \vec{H}_T^{\text{fer}} \end{array} \right. \implies B_T^{\text{fer}} = \mu_r B_T^{\text{air}} \gg B_T^{\text{air}}$$

\implies le flux magnétique est *canalisé* dans le milieu ferromagnétique.

Aspect énergétique : densité d'énergie ([4] p 677)

$$u_m = \frac{B^2}{2\mu_0\mu_r}$$

minimisée si champ confiné dans le ferro. Faire *au tableau* le schéma de [4] p 678 (Fig. 24.14).

Peut-on utiliser ce confinement pour obtenir des champs forts et localisés? _____

1. Noter que ces valeurs dépendant de H , il s'agit des valeurs maximales.
 2. Le problème n'est pas tant que l'on pourrait écrire sans rien changer $B = \mu(H)H$, mais plutôt l'hystérésis qui rend la fonction non monovaluée.

3) Application : l'électroaimant

Calcul de [4] p 679.

- Faire le schéma, représenter une ligne de champ sur laquelle on intègre. On admet (observation expérimentale) que puisque $e \ll l$, les lignes de champ dans l'entrefer sont orthogonales (i.e. situation peu modifiée par rapport à l'exemple précédent).
- Section constante : $B = B_e = B_f$.
- Théorème d'Ampère, ...

$$B = \frac{\mu_0 Ni}{\frac{l}{\mu_r} + e} \simeq \frac{\mu_0 Ni}{e}$$

en faisant un ODG rapide. On a fabriqué une "super bobine" : on peut avoir un très grand N sur une très petite longueur e .

Dans ces calculs on a supposé les matériaux linéaires, mais cette hypothèse ne sera pas tout le temps vérifiée pour des matériaux ferromagnétiques. On a donc besoin d'étudier plus précisément la relation constitutive $B = f(H)$.

II – Loi de réponse et cycle d'hystérésis

1) Cycle d'hystérésis

Cycle d'hystérésis - Transformateur démontable [5] p 3, [4] p 688

- *Slide* : schéma
- Théorème d'Ampère : $Hl = n_1 i_1 + n_2 i_2 \simeq n_1 i_1$ (car très grande impédance d'entrée de l'intégrateur, cf. valeur de R'), d'où

$$V_x = Ri_1 = \frac{Rl}{n_1} H$$

- Loi de Faraday

$$e = -\frac{d\Phi}{dt} = -n_2 S \frac{dB}{dt} \implies V_y = -\frac{n_2 S}{R' C} B$$

(il y a une approximation, qui consiste à négliger l'impédance du condensateur devant celle de la résistance)

On voit que le matériau n'est pas linéaire du tout!

[1] p 174
[4] p 671

Slide : cycle d'hystérésis, éventuellement refaire celui avec B au tableau. Commentaires :

- hystérésis : B dépend de l'histoire du milieu
- lorsque $H \rightarrow \infty$, $M \rightarrow M_{\text{sat}}$
- lorsque $H = 0$, $B = B_r$ champ rémanent
- pour avoir $B = 0$, $H = H_c$ champ coercitif. **Attention** en toute rigueur ce ne sont pas les mêmes pour M et B (deux graphes), mais elles sont expérimentalement très proches.
- en pointillés, *courbe de première aimantation*

* Pertes fer dans le transformateur ([1] p 187, [4] p 680). Au moins mentionner sans détailler que l'aire du cycle est reliée aux pertes.

* Droite de fonctionnement de l'électroaimant ([4] p 680), nécessaire pour déterminer le point de fonctionnement lorsque la relation n'est pas linéaire.

Ce cycle va permettre de définir deux familles de ferromagnétiques, avec des applications technologiques différentes.

2) Ferromagnétiques doux et durs

Slide : cycles d'hystérésis pour les ferros durs et doux. Bien remarquer la différence d'échelle en abscisse!

Ferromagnétiques "doux" : $H_c \sim 1 \rightarrow 10^2 \text{ A.m}^{-1}$. Quasiment linéaire, peu de pertes, ne sature pas → utiles pour guider les lignes de champ (transformateur, noyau de fer doux, tête de lecture).

Ferromagnétiques "durs" : $H_c \sim 10^3 \rightarrow 10^6 \text{ A.m}^{-1}$. Fort effet de mémoire, utile pour le stockage de données. Attention au champ coercitif (qui effacerait les données!).

Slide : valeurs de H_c pour des matériaux durs et doux.

On décrit donc les propriétés macroscopiques, mais comment expliquer ces différences? Pourquoi l'aimantation n'est pas toujours égale à celle à saturation? Il faut pour le comprendre aller à une échelle mésoscopique. _____

3) **Interprétation du ferromagnétisme**

- [2] p 421 *Slide* : structure des domaines dans une plaque monocristalline de Nickel.
- [2] p 425 Origine des domaines : aimantation uniforme → pas intéressant énergétiquement.
- [1] p 180 Interprétation de la courbe de première aimantation.

Aimants récents en terres rares (couche 4f plutôt que 3d), champs bien plus puissants pour de faibles épaisseurs.

* Magnétorésistance géante? _____

47 Mécanismes de la conduction électrique dans les solides

Niveau L3

Prérequis Mécanique classique, électromagnétisme, statistiques quantiques

Références

- [1] *Physique des Solides*, Ashcroft & Mermin, EDP Sciences, 2002.
- [2] *Physique de l'état solide 7^e édition*, Charles Kittel, Dunod, 1998.
- [3] *Physique Statistique*, B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet.
- [4] *Propriétés électroniques des solides*, A. Guinier et al., BUP n°550.

Slide : résistance de différents solides. Comment expliquer ces propriétés électriques très diverses des solides?

Après avoir esquissé un modèle classique de conduction, on va voir que les propriétés quantiques des porteurs de charges sont absolument incontournables pour comprendre les mécanismes de la conduction électrique dans les solides.

I – Description classique : modèle de Drude

1) Hypothèses du modèle

[1] p 2 Hypothèses et approximations : électrons libres dans un réseau d'ions, électrons indépendants, temps de relaxation. ODG de la densité électronique n .

Quelle équation du mouvement pour Drude?

Selon les sources, on voit principalement deux méthodes pour introduire l'équation du mouvement dans le cadre du modèle de Drude :

- 1. entre deux collisions, pour un électron :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E}$$

- 2. les collisions sont décrites phénoménologiquement par une force de frottement fluide, de sorte que l'équation suivante est valable $\forall t$:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} - \frac{m}{\tau} \vec{v}$$

La deuxième équation est, telle quelle, fausse. Elle n'est vraie que pour la *vitesse d'ensemble*, ou *vitesse moyenne* des électrons. La justification de cette "force de frottement" est très bien réalisée dans [1] p 12.

En résumé, on peut :

- 1. utiliser la première équation, l'intégrer pour obtenir $\vec{v}(t) = -\frac{e\vec{E}}{m}t$ et dire que la vitesse moyenne correspond au temps moyen \equiv temps de relaxation :

$$\langle \vec{v} \rangle = -\frac{e\tau}{m} \vec{E}$$

- 2. écrire correctement l'équation introduisant une force de frottement :

$$m \frac{d\langle \vec{v} \rangle}{dt} = -e\vec{E} - \frac{m}{\tau} \langle \vec{v} \rangle$$

Puis, en régime stationnaire,

$$\langle \vec{v} \rangle = -\frac{e\tau}{m} \vec{E}$$

2) Résultats

[1] p 8
[4] p 288

Conductivité en courant continu $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$. ODG de τ .

3) Limites du modèle

- Dépendance en température de σ (détermination du lpm et calcul de v_0 via l'agitation thermique, puis σ). On s'attend à $\sigma \propto 1/\sqrt{T}$ alors que $\sigma \propto 1/T$.
- [4] p 291
- [1] p 9 Mais la bonne évaluation de σ relève du miracle :
- [1] p 10 — comme on le verra plus tard, v_0 est en réalité indépendante de la température et d'un ordre de grandeur supérieur
- on peut mesurer l_0 , qui peut valoir plusieurs centaines d'angströms! Les électrons ne "voient" donc pas les ions du réseau¹...

Cette théorie classique du gaz d'électrons libres n'explique donc pas vraiment les observations. La clé : utiliser les statistiques quantiques.

II – Modèle de Sommerfeld : gaz parfait de fermions

1) Description des états électroniques

- [1] p 35 — Conditions aux limites périodiques, quantification.
- Rappel de la distribution de Fermi-Dirac.
- [1] p 40 — Sphère de Fermi.
- En supposant qu'on peut bien se placer à température nulle, calcul du vecteur d'onde de Fermi, de la vitesse de Fermi, de la température de Fermi. * Redémontrer avant la relation entre k_F et n ? ([3] p 783)
- [3] p 838
- [1] p 60 On retrouve bien les bons ODG de $v_0 = v_F$ et du libre parcours moyen.

2) Conduction électrique

- [2] p 144 Déplacement d'ensemble de la sphère de Fermi. On retrouve

$$\vec{j} = \frac{ne^2\tau}{m} \vec{E}$$

- [1] p 65 Défauts du modèle des électrons libres, le principal étant l'explication du fait qu'il y a des métaux conducteurs, mais aussi des isolants, des semi-conducteurs...

Discuter des hypothèses à remettre en cause. La principale, qui va nous intéresser désormais : l'approximation des électrons libres, qui néglige le rôle en réalité très importants des ions (toujours considérés fixes) sur le mouvement des électrons.

III – Structure de bandes

1) Modèle des électrons quasi-libres

- Justifier l'apparition de la notion de bandes, permises ou interdites.
- Argument à la Kittel, utilisant juste la réflexion de Bragg : deux ondes stationnaires ψ_- et ψ_+ n'ayant pas la même énergie \implies gap et bandes interdites.
- [2] p 163
- [3] p 89 Pour le calcul complet, utilisant des développements de Fourier, cf. [1] p 180.
- [4] p 314 * Mentionner le traitement quantique général, théorème de Bloch et compagnie.
- [1] p 190 Slide : schéma en zones réduites (première zone de Brillouin).

2) Différents types de matériaux

- [2] p 160 Remplissage des niveaux d'énergie jusqu'à μ : isolant, métal, semi-conducteur. Slide : les différents remplissages de bandes.

3) * Conductivité des semi-conducteurs

- [3] p 844, [2] p 199
- Le résultat important qu'il faudrait essayer d'amener est que, pour un semi-conducteur intrinsèque,

$$n_c(t) = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad \text{où} \quad N_{c,v} = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_{c,v} k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

1. Indiquons ici une belle illustration de Y. Guldner : un gars a les yeux bandés dans une forêt. "Marche tout droit!" En gros, son libre parcours moyen \approx distance inter-arbres.

⇒ Dépendance exponentielle (en température) de la densité de porteurs, qui cache complètement la variation de τ (donc de la mobilité) avec T selon une loi de puissance.

* Principe du dopage.

Résumé : on a vu la nécessité d'un traitement quantique des électrons, et l'importance de l'interaction avec le réseau périodique d'ions. On s'est restreint aux électrons quasi-libres, mais par exemple une bonne description des électrons de valence nécessiteraient d'autres modèles (liaisons fortes). Les propriétés de conduction trouvent ainsi une bonne justification. **Question : pourquoi les semi-conducteurs c'est génial?** Réponse? Grâce au dopage, on peut maîtriser ce qu'il se passe et fabriquer des composants stylés : diodes, transistors, etc.

Ouverture : semi-conducteurs, jonction p-n? _____

48 Phénomènes de résonance dans différents domaines de la physique †

Niveau CPGE

Prérequis Électrocinétique, régime sinusoïdal forcé, optique ondulatoire, induction, mécanique (dont référentiels non galiléens), analogie électromécanique, RMN (lycée)

Références

- [1] *Mécanique MPSI-PCSI-PTSI*, H-Prépa (édition bleue).
- [2] *Mécanique Quantique I*, Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu & Franck Laloe. Hermann.
- [3] *TD d'Optique 2 : Interférences – Notion de cohérence*, Clément Sayrin.
- [4] *Ondes 2^e année MP-MP* - PC-PC* - PSI-PSI* - PT-PT**, H-Prépa (édition bleue).
- [5] *La Physique par la pratique*, B. Portelli et J. Barthes. H&K. [Thème n°3]

Fil conducteur : augmenter le nombre de degrés de liberté, et montrer le caractère universel, transversal et central des résonances en physique.

Résonance : la réponse à une excitation d'un système passe par un maximum (considérations énergétiques plus tard). Paramètre variable → fréquence (ici).

Dans la vie quotidienne : capteur radio dans une voiture, fréquences émises par des instruments... mais aussi à des échelles microscopiques!

Chercher vidéo ? Par exemple [\[Lien\]](#)

On compense par un modèle simple pour bien saisir la physique. _____

I – Oscillateur harmonique forcé

Système de base : masse + ressort avec frottement fluides.

$$m\ddot{x} + \alpha\dot{x} + kx = F_0 \cos(\omega t)$$

1) Résonance en position

[1] p 102 Faire le calcul à partir du PFD, en régime sinusoïdal forcé ($\underline{x} = x_0 e^{j\omega t} = x_m e^{j\varphi_x} e^{j\omega t}$).

$$\underline{x}_0 = \frac{F_0/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\frac{\omega\omega_0}{Q}} = \frac{F_0/(m\omega_0^2)}{1 - u^2 + j\frac{u}{Q}} \Rightarrow x_m = \frac{F_0/(m\omega_0^2)}{\sqrt{G(u)}}$$

avec $G(u) = (1 - u^2)^2 + \frac{u^2}{Q^2}$. *Tableau* : allure générale de x_m en fonction de u (valeurs asymptotiques).

On doit faire le calcul pour voir ce qu'il y a entre. On obtient $\omega_r = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}}$.

Slide : courbe module et phase

Analogie électromécanique, RLC aux bornes de C. Programme Python `RLC_serie_force`

— passer de résonance à non résonance en augmentant R

— constater le décalage de ω_r

Afficher $u_R = Ri \rightarrow$ toujours résonance, à $\omega = \omega_0!$ _____

2) Résonance en vitesse

[1] p 105 Retour à l'oscillateur mécanique : juste multiplier le résultat précédent par $j\omega$, on réécrit tout ça. Résonance à ω_0 .

Slide : courbe module et phase

3) Aspects énergétiques

À remodeler. Sur la question énergétique, on peut caractériser la résonance comme le moment où "on extrait le maximum d'énergie de la source", donc quand $Ei (Fv)$ est max, donc au maximum de $i(v)$. On peut aussi remarquer qu'en moyenne la puissance fournie est entièrement dissipée, mais qu'à la résonance cette égalité devient vraie de manière instantanée.

Facteur de qualité et régime libre Bande passante pour la résonance en vitesse (définition + expression admise). Rappel : régime pseudo-périodique, décroissance en $\exp -\frac{\omega_0}{2Q} t$. Lien bande passante – extension temporelle.

Programme Python RLC_serie_declin ?

4) Universalité du modèle

On a vu des résonances à notre échelle ("macroscopique"). Autres exemples, notamment microscopiques :

- *(slide) amortisseur de voiture : on ne veut pas un bon Q (c'est bien de citer un exemple)!
- *(slide) il faut une excitation sinusoïdale, par exemple une particule chargée dans un champ électrique sinusoïdal! Électron élastiquement lié, ce qui mène à l'étude de la polarisabilité des diélectriques (ou plus simplement, la réponse des milieux matériels à un champ électrique) ;

Expliquer pourquoi le modèle est relativement universel (déviation par rapport à un équilibre = rappel harmonique, frottements et dissipation souvent modélisés par une dérivée première).

Exemple de la résonance magnétique nucléaire Description purement qualitative, on ne s'attarde absolument pas sur le mécanisme qui implique le mouvement d'un dipôle magnétique dans un champ magnétique tournant. Admettre par "analogie" avec ce qu'il y avait avant qu'il y a un pic d'absorption lorsqu'on excite un proton pile à la fréquence de résonance.

[2]
complément
FIV

Jusqu'à présent un degré de liberté, quid de systèmes oscillants couplés?

Slide : spectre RMN avec des protons couplés. On a des doublets, des triplets... et l'écartement dépend du couplage! _____

II – Résonance(s) d'oscillateurs couplés

1) Approche descriptive

On a l'impression sur l'exemple de la RMN qu'il y aura autant de résonances que de degrés de libertés (= que d'oscillateurs couplés).

Modèle simple pour comprendre : des RLC couplés.

Circuits RLC couplés

Expérience en wobulation, montrer les pics de résonance.

Au tableau : Schéma + esquisse d'équation (montrer en quoi les équations vont être couplées). Admettre deux fréquences de résonance observées ($\omega_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{(L \pm M)C}}$), et l'écartement dépend du couplage, c'est beau.

Allez tant qu'on y est, mettons un nombre infini de degrés de liberté. Ça part en cavités résonantes.

2) Cavités résonantes

[3] **Cavité Fabry-Pérot** Intensité transmise. *Finesse.

Pour une incidence normale, longueur de la cavité en fonction de λ : $e = m \frac{\lambda}{2}$.

Autres exemples Slides

- *Corde de Melde
- Tuyau ouvert/ouvert puis fermé/ouvert (ondes acoustiques)
- Résonance des ondes de marées dans une baie
- *Résonance de diffusion lors du franchissement d'une barrière de potentiel en mécanique quantique ([2] p 73)

[4] p 112
[5]

Ouverture : résonance paramétrique (RLC avec C variable, pendule simple dont $l(t)$ varie...) _____

49 Oscillateurs; portraits de phase et non-linéarités †

Niveau L2

Prérequis oscillateur harmonique (amorti ou non, régime libre et sinusoïdal forcé), électronique

Références

- [1] *Le portrait de phase des oscillateurs*, BUP n°744, H. Gié et J.P. Sarmant.
- [2] *Mécanique 1*, Jean-Pierre Faroux, Jacques Renault.
- [3] *Mécanique 1^{re} année*, H. Gié, J.P. Sarmant.
- [4] *Électronique expérimentale*, Michel Krob.
- [5] *Oscillateurs linéaires et non-linéaires*, N063.
- [6] *L'ordre dans le chaos*, P. Bergé, Y. Pomeau, Ch. Vidal.

Définition d'un oscillateur. Définition de non-linéaire :

- "mathématiquement", une équation non-linéaire ne vérifie pas le principe de superposition. Si x_1 et x_2 sont solutions, $\lambda x_1 + \mu x_2$ n'est pas nécessairement solution.¹
 - plus "physiquement", la réponse d'un système est linéaire si cette réponse est une fonction linéaire de l'excitation.
-

I – Du linéaire au non-linéaire : le pendule simple

1) Mise en équation. Portrait de phase

Expression de l'énergie mécanique, équation du mouvement :

$$E_m = \frac{1}{2} ml^2 \dot{\theta}^2 + mgl(1 - \cos\theta) \quad ; \quad \ddot{\theta} + \omega_0^2 \sin\theta = 0$$

où $\omega_0^2 = g/l$. Équation non-linéaire car potentiel non-harmonique.

Au tableau : tracé du potentiel et en déduire la représentation des trajectoires possibles dans le plan $(\theta, \dot{\theta}/\omega_0)$. Trajectoires harmoniques, courbe séparatrice. Commenter le sens de parcours, le non-croisement, la périodicité.

⇒ **Effet des non-linéarités** : existence de solutions qualitativement différentes.

Définition générale de l'espace des phases (plan de phase pour un oscillateur à un degré de liberté) : on se ramène à un système d'équations différentielles du premier ordre en temps

$$\frac{dx_1}{dt} = \dots ; \dots ; \frac{dx_N}{dt} = \dots \quad ,$$

[1] p 720 l'espace des phases est alors (x_1, \dots, x_N) . Définition de portrait de phase.

2) Apparition d'harmoniques supplémentaires

Programme Python : LP49_portrait_phase_Ca

— Montrer l'oscillateur harmonique (donc linéaire)

— Pendule simple non amorti, commenter la FFT

Calcul [2] p 251. On montre ainsi qu'avec une faible anharmonicité,

— la pulsation fondamentale change selon $\omega \approx \omega_0(1 - \theta_0^2/16)$ (formule de Borda);

— l'amplitude de l'harmonique à 3ω augmente $\varepsilon \approx \theta_0^2/192$

⇒ **Effets des non-linéarités** : changement de fréquence avec l'amplitude, création d'harmoniques.

1. On a aussi la définition "la réponse à une excitation de fréquence ν se fait à la fréquence ν ". Mais prenons l'exemple d'un oscillateur paramétrique : le critère de linéarité de l'équation est vérifié (principe de superposition OK), mais de nouvelles harmoniques apparaissent dans la réponse...

3) Oscillateur amorti

Programme Python + [1]

- Montrer l'oscillateur harmonique (supposé connu)¹. Notion de *point attracteur*. * Discuter l'irréversibilité ([3] p 163).
- Pendule simple amorti par frottement fluide (mettre des vitesses initiales suffisantes). Infinité d'attracteurs ponctuels.

Dans la réalité, tous les oscillateurs ont des sources d'amortissement. Comment alors décrire les systèmes, dont la nature offre de si nombreux exemples (rythme cardiaque, convection de Rayleigh-Bénard, oscillateurs chimiques...), qui oscillent de manière permanente? Le modèle de Van der Pol est la modification mathématiquement la plus simple des équations précédentes pour créer des oscillations entretenues, et nous permettra de comprendre qualitativement nombre de phénomènes rencontrés par exemple en électronique.

II – Oscillations entretenues

1) Considérations générales

Oscillateur entretenu sous la forme $\ddot{x} + A(x)\dot{x} + \omega_0^2 x = 0$. C'est le signe de A qui régit le sens des échanges énergétiques de l'oscillateur. Ici, on va concentrer les non-linéarités sur le coefficient d'amortissement, et pas sur le potentiel.

* En multipliant par $\dot{x}dt$ et en intégrant sur une période, on obtient :

$$\int A(x)\dot{x}^2(t)dt = 0$$

relation qui exprime la compensation sur un cycle des phases d'amortissement et des phases d'amplification dominante.

[2] p 257

On souhaite décrire deux caractéristiques :

- le processus d'amorçage des oscillations;
- la stabilisation de l'amplitude des oscillations en régime permanent.

Modèle le plus simple pour A : $A(x) = a + bx^2 = -a\omega_0(1 - (x/x_0)^2) = \varepsilon(x^2 - 1)$; c'est le modèle de Van der Pol.

2) L'oscillateur de Van der Pol

En adimensionnant, on se ramène donc à l'équation² :

$$\ddot{X} + \varepsilon(X^2 - 1) + X = 0$$

Discuter l'amortissement/amplification selon la valeur de X , et le poids des non-linéarités avec ε .

Réalisation électronique de l'oscillateur de Van der Pol [4],[5]

- Discuter précisément les différents étages de la plaquette (en vrai + *Slide*).
- Montrer le rôle du paramètre ε : oscillations quasi-sinusoïdales, oscillations de relaxation.
- Discuter le portrait de phase, qui permet de conclure sur la caractère sinusoïdal ou non (bien mieux que l'observation), et de comprendre les relaxations. *Cycle limite*
- FFT sur l'oscilloscope ou Programme Python

[2] p 260

Montrer (ou admettre les résultats selon le temps) :

- la naissance des oscillations (*instabilité*)
- le contrôle de l'amplitude par les non-linéarités;
- * l'apparition d'harmoniques (déjà vu sur la FFT)

On a mis en évidence plusieurs propriétés que l'on retrouve dans nombre d'oscillateurs électroniques. Ils sont cependant plus compliqués à décrire mathématiquement, car la non-linéarité peut par exemple être la non-saturation de l'A.O., d'où l'absence d'une équation unique qui régit l'ensemble de l'évolution du système.

1. L'élargissement des pics sur la FFT est relié à l'amortissement : bande passante $\Delta\omega = \omega_0/Q$.

2. La forme canonique de cette équation semble plutôt être $\ddot{x} + (x^2 - \varepsilon)\dot{x} + x$, équivalente à un scaling sur x près. On choisit la première forme pour des raisons de conformité avec l'expérience sur plaquette.

Message : l'espace des phases permet de décrire qualitativement les comportements dynamiques d'un oscillateur (ou d'un système d'équations différentielles) sans résoudre explicitement les équations.

Le cycle limite est *indépendant des conditions initiales*. C'est un comportement propre à tout système dissipatif non chaotique : n'importe quel point initial dans l'espace des phases conduit à une trajectoire terminant sur l'attracteur. À l'inverse, un sujet de recherche récent (années 70) correspond aux systèmes chaotiques, notamment caractérisés par la "sensibilité aux conditions initiales" : des points arbitrairement proches de l'espace des phases peuvent s'éloigner arbitrairement loin l'un de l'autre au cours du temps¹.

Dimension de l'espace des phases pour un oscillateur forcé

Pour un oscillateur *forcé*, l'espace des phases est de dimension 3. En effet, considérons par exemple :

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = f \cos \omega t \quad \text{que l'on écrit sous la forme} \quad \begin{cases} \dot{x} = v \\ \dot{v} = -\omega_0^2 x - \gamma v + f \cos \phi \\ \dot{\phi} = \omega \end{cases}$$

L'espace des phases (x, v, ϕ) est bien de dimension 3. Une transition vers le chaos pour des systèmes bien choisis est alors possible.

1. Plus précisément, lors de l'étude de systèmes dissipatifs, on introduit assez généralement la notion d'*attracteur*, ensemble compact de l'espace des phases vers lequel convergent les trajectoires. On en a vu plusieurs exemples dans cette leçon : un point (oscillateur harmonique amorti), une infinité de points (pendule pesant amorti), un segment (oscillateur harmonique amorti par frottement solide), un cycle limite (Van der Pol). En 1971 est introduit le concept d'*attracteur étrange*, ayant la propriété de sensibilité aux conditions initiales : deux trajectoires de l'attracteur, initialement aussi voisines que l'on veut, finissent toujours par s'écarter, en moyenne exponentiellement au cours du temps, l'une de l'autre (tout en restant, par définition, dans l'attracteur!). Pour plus de détails, cf. [6] dont la lecture des premiers chapitres reste fort instructive pour cette leçon.

Leçons de Chimie

Julien FROUSTEY

Agrégation de physique-chimie option physique – 2019

Liste des leçons

1 Chimie et couleur †	3
2 Séparations, purifications, contrôles de pureté	6
3 Polymères †	8
4 Chimie durable	11
5 Synthèses inorganiques	13
6 Stratégies et sélectivités en synthèse organique	16
7 Dosages	19
8 Cinétique et catalyse	22
9 Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique	25
10 Du macroscopique au microscopique dans les synthèses organiques ★	28
11 Capteurs électrochimiques	31
12 Molécules de la santé	34
13 Stéréochimie et molécules du vivant	37
14 Acides et bases †	40
15 Liaisons chimiques	43
16 Solvants	46
17 Classification périodique	50
18 Solides cristallins	53
19 Corps purs et mélanges binaires	56
20 Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique †	59
21 Détermination de constantes d'équilibre	62
22 Cinétique homogène	65
23 Évolution et équilibre chimique	68
24 Diagrammes potentiel-pH (construction exclue)	72
25 Optimisation d'un procédé chimique	75
26 Corrosion humide des métaux	78
27 Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique	81
28 Solubilité	84
29 Cinétique électrochimique	87

Introduction

Ce document regroupe l'ensemble des plans de leçons de chimie que j'ai réalisés pour la session 2019 de l'agrégation de physique-chimie, option physique.

Parmi ces différentes leçons, le symbole † indique que la leçon a été testée pendant l'année de préparation (en passage "officiel" ou bien entre amis). Le symbole ★ indique quant à lui qu'il s'agit de la leçon que j'ai présentée lors du concours. Ces leçons particulières sont donc plus "calibrées" pour 40 min que les autres, mais de manière générale : mes leçons sont (trop) longues, et je parle naturellement rapidement. De toute façon, quel que soit le plan qui sert d'inspiration, il doit être pris avec des pincettes. *Ces plans correspondent à ce qui me semblait, à un moment donné (juin 2019), être le meilleur choix de présentation.*

Il y a parfois au milieu des plans des boîtes colorées qui contiennent soit des discussions de points de programmes, des détails théoriques, ou bien des remarques générales. Je mentionne aussi la présence de sections ou d'éléments précédés d'un astérisque (*) : ce sont des éléments d'intérêt mais qui n'ont sans doute pas le temps d'être traités. Ils sont parfois bien développés, car cela me semblait potentiellement utile pour la séance de questions.

Ces plans ont été confectionnés avec mon binôme, Hugo Roussille, que je remercie sincèrement à cette occasion. Il s'agit véritablement d'un travail d'équipe, à mon avis clé du succès à l'agrégation. Je remercie par ailleurs en particulier Jules¹ et Lionel² pour le travail réalisé pendant l'année, et plus généralement de nombreux camarades à la préparation à l'agrégation de Montrouge. Quant à nos sources d'inspiration pour nos plans, qu'E. Thibierge, E. Allys et M. Sauty soient ici remerciés.

Julien FROUSTEY

1. "Tac tac tac".

2. Djadja, source intarissable d'idées perchées pour des plans originaux.

1 Chimie et couleur †

Niveau Lycée

Prérequis couleur des objets, dilution, pH, tableau d'avancement, CCM, formules semi-développées

Attention sirop de menthe

Il y a plusieurs types de colorants utilisés pour le sirop de menthe :

- le jaune tartrazine (E102) ou le caramel de sulfite caustique (E150b)
- le bleu patenté V (E131) ou le bleu brillant (E133)

Il faut évidemment prendre les composés commerciaux correspondant aux constituants du sirop de menthe utilisé. Si on a le choix, il faut prendre le combo tartrazine + bleu patenté, dont on connaît les molécules et qui est plus documenté niveau protocoles.

Références

- [1] *Physique Chimie 1^{re} S*, Collection ESPACE, Bordas (2011).
- [2] *Physique Chimie T^{erm} S*, Collection Sirius, Nathan (2012).
- [3] *Fiche sur la technique de la chromatographie sur couche mince*, (pour l'éventuelle CCM du sirop de menthe) culturesciences.chimie.ens.fr
- [4] *Physique Chimie 1^{re} S*, Nathan (2011).
- [5] *La chimie expérimentale 2. Chimie organique et minérale*, Romain Barbe, Jean-François Le Maréchal.
- [6] *Physique Chimie TS*, Collection Dulaurans Durupthy, Hachette (2012).
- [7] *Des expériences de la famille Acide-Base*, Danielle Cachau-Herreillat.

Formidable éventail de couleurs dans la nature (nombreuses substances colorées), et dans notre vie quotidienne.

CCM d'un sirop de menthe [3]

- La réaliser *en préparation*
- On voit la présence de deux substances colorées.
- * Rappel de la synthèse soustractive ([1] p 71)

Plusieurs questions : quelle est l'origine "microscopique" de la couleur? Comment obtenir et utiliser des espèces colorées? _____

I – Obtention d'espèces colorées

1) Pigments et colorants

[1] p 77 Définitions.

Comment obtenir de telles espèces colorées? _____

2) Extraction

[1] p 77 On peut extraire des espèces *naturelles*. Exemples (cinabre, indigo extrait de l'indigotier).
[4] p 102 Techniques de macération, décoction (différence : eau bouillante ou non).

Exemple de l'indigo : extrêmement utilisé pour colorer les blue-jeans. Cultiver de grandes surfaces d'indigotier n'est pas forcément optimal, on va chercher à synthétiser cette espèce en laboratoire. ____

3) Synthèse

Avec l'indigo, on donne l'exemple d'un colorant *synthétique*. Si une espèce est uniquement créée en laboratoire (elle n'existe pas par défaut dans la nature), elle est dite *artificielle*.

Synthèse de l'indigo [2] p 492, [5] p 136

- *Slide* : présentation du protocole. Préciser que l'acétone est largement en excès, donc 2-nitrobenzaldéhyde réactif limitant. **Attention** il faut mettre bien plus de soude (typiquement 10 mL), sinon les ions hydroxyde sont le réactif limitant!
- *Devant le jury* : essorage sur verre fritté puis lavage.

Comment caractériser l'espèce formée? T_{fus} hors de portée (360 °C). Mais couleur assez caractéristique... peut-on utiliser cela?

II – Notion d'absorbance

1) Définition

[1] p 78

Définition. *Slide* : cercle chromatique et longueurs d'onde absorbées par une cuve.

[4] p 119

Principe du spectrophotomètre; spectre d'absorption : $A(\lambda)$, où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente.

Définir λ_{max} : longueur d'onde d'absorbance maximale.

Spectre de l'indigo

- Faire le blanc *avant*.
- Lancer le spectre, et discuter pendant ce temps le spectre du produit commercial (*slide*), expliquer la couleur.
- Essayer de faire le spectre dans l'éthanol, mais sinon dans le dichlorométhane.
- Superposer les deux spectres? (Copie depuis Synchronie vers Excel)
- **Faire le blanc pour l'expérience suivante!**

On considèrera que cet accord entre spectres (dont accord sur λ_{max}) permet à notre niveau de conclure sur la caractérisation du produit synthétisé.

Slide : tableau d'avancement, calcul du rendement.

2) Loi de Beer-Lambert

Loi de Beer-Lambert avec le bleu brillant [6] p 464

(ou le E131, selon le sirop de menthe disponible)

- * Montrer l'échelle de teintes (tubes à essais) : la couleur est de plus en plus marquée, on doit pouvoir relier ça à l'absorbance.
- *Selon le temps* : préparer une solution étalon (entre 2 et $10 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ou l'utiliser déjà prête, ajout d'un point sur la courbe d'étalonnage
- C'est une droite!

[1] p 92

Loi de Beer-Lambert¹ :

[6] p 469

$$A = k \times c$$

avec c en mol/L, k en L/mol.

Application : dosage par étalonnage. *Slide* : spectres du sirop et des colorants. Choix de λ pour la mesure de l'absorbance.

Dosage par étalonnage du colorant bleu dans un sirop de menthe [6] p 464

- Mesure de l'absorbance d'une solution de sirop de menthe diluée 2,5 fois.
- En déduire la concentration (en utilisant les incertitudes de l'ajustement?).
- Ne pas oublier de remultiplier par 2,5!
- Comparer à la DJA.

Mais quelle est l'origine de toutes ces couleurs? Il y a en réalité plusieurs sources de la couleur, mais on va se restreindre au cas des molécules organiques.

1. On utilise cette expression simple, on pourrait dire que l'expression $A = \epsilon_{\lambda} l c$ sera vue en terminale.

III – Couleur des molécules organiques

1) Structure carbonée

[1] p 120 *Slide* : molécules étudiées ici (indigo, E102 et E133). Motif commun : des doubles liaisons!
Double liaisons conjuguées, longueur d'onde d'absorption maximale (*slide* : les cyanines).

Y a-t-il des paramètres qui peuvent influencer sur la couleur d'un matériau? _____

2) Facteurs d'influence : l'exemple du pH

[1] p 121 *Slide* : couleur des hortensias en fonction de l'acidité du sol.
Notion d'indicateur coloré.

Échelle de teintes du chou rouge [7]

Influence d'autres facteurs : solvant, lumière (espèces photochromes)...
Utilisation de cette couleur en analyse chimique : indicateurs colorés pour des dosages, suivi par spectroscopie... _____

2 Séparations, purifications, contrôles de pureté

Niveau Lycée

Prérequis CCM, montage à reflux, caractéristiques physiques d'une espèce chimique (température de fusion, solubilité...), calcul de rendement, représentation des molécules, groupes caractéristiques et nomenclature

Références

- [1] *Techniques expérimentales en chimie*, Anne-Sophie Bernard et al.
- [2] *Travaux pratiques de chimie tout prêts*, Thomas Barilero, Aurélie Deleuze, Matthieu Émond, Hélène Monin-Soyer. Éditions Rue d'Ulm.
- [3] *Physique-Chimie Tle S*, Bordas.
- [4] *Physique-Chimie TS*, Collection Dulaurans-Durupthy, Hachette.
- [5] *100 manipulations de chimie – Chimie organique et inorganique*, Jacques Mesplède.

[2] p 161 Présentation de la réaction utilisée tout au long de cette leçon : la dismutation de Cannizzaro.
[5] p 111 Écrire la réaction au tableau, *Slide* : montage et quantités.

I – Séparation

→ Séparer plusieurs composés dans des phases distinctes.

1) Séparation liquide-liquide

[3] p 493 Description du procédé. Ici c'est l'alcool benzylique que l'on extrait vers la phase organique, le benzoate de sodium restant dans la phase aqueuse.

Séparation liquide-liquide

- Lorsque le jury arrive, on a déjà effectué deux ou trois extractions.
- Faire la dernière extraction (rajout de diéthyléther dans la phase aqueuse). On veut une phase aqueuse très pure lors de la dernière récupération.
- S'il y a précipitation dans l'ampoule, c'est que le benzoate de sodium est passé dans la phase organique dans laquelle il n'est pas soluble. Il faut alors rajouter de l'eau (et de manière générale, ne pas mettre le diéthyléther trop en excès).

2) Séparation d'un produit et du solvant

[4] p 499 **Phase organique :** séchage puis évaporation du solvant.

Phase aqueuse :

- [1] Fiche n°18
- Cristallisation de l'acide benzoïque par diminution de pH;
 - Séparation liquide/solide :
 - Produit d'intérêt = liquide : filtration
 - Produit d'intérêt = solide : essorage sous vide.

Récupération de l'acide benzoïque

Phase aqueuse :

- Acidifier jusqu'à pH = 4 (précipitation). *En préparation, déterminer approximativement la quantité d'acide chlorhydrique fumant qu'il faudra rajouter.*
- Essorage sur Büchner
- Passage à l'étuve

3) Identification : chromatographie sur couche mince

- [1] Fiche n°22 Principe déjà étudié dans les classes précédentes : on sépare les produits d'un mélange afin de repérer la présence du composé d'intérêt (et d'éventuelles impuretés). La migration des espèces sur la plaque de silice dépend de l'affinité entre ces espèces et la silice, entre ces espèces et l'éluant, et entre l'éluant et la silice.

CCM des différents composés

Benzaldéhyde, alcool benzylique pur, alcool benzylique exp.

Benzaldéhyde, acide benzoïque pur, acide benzoïque exp.

Éluant : cyclohexane 75/25 acétate d'éthyle.

Technique utile pour des composés solides ou liquides, qui sont à chaque fois dilués/solubilisés dans l'éluant.

II – Contrôle de pureté

Idee : on va mesurer des grandeurs physico-chimiques.

- [1] Fiche n°23 Solides : température de fusion.
[3] p 494

Mesure de T_{fus} de l'acide benzoïque au banc Kofler

* Calcul du rendement avant recristallisation. Discuter sa pertinence.

Liquides : indice de réfraction.

* Indice de réfraction de l'alcool benzylique

Tester en préparation, ne le montrer que si on a une bonne valeur – ce qui relèverait du miracle.

III – Purification

1) Purification des solides

- [1] Fiche n°25 Principe de la recristallisation.

Recristallisation de l'acide benzoïque

— * La lancer devant le jury (*ça ne sert à rien qu'elle soit terminée devant le jury, puisqu'on ne fera pas l'essorage*)

— Mesure de T_{fus} du produit recristallisé (préparation) séché à l'étuve

Rendement après recristallisation.

2) Purification des liquides

- [1] Fiche n°26 Distillation, distillation fractionnée. * Revenir sur la séparation alcool benzylique / diéthyléther.

Ouverture : les méthodes de contrôle de pureté présentées ici permettent une *identification* des composés, assez pauvre cela dit. Il existe des techniques d'analyse quantitative structurale : la spectroscopie.

3 Polymères †

Niveau Lycée (1^{ère} STI2D/STL)

Prérequis Liaisons covalentes, interactions intermoléculaires, groupes fonctionnels

Références

- [1] *Chimie 2^e année PC-PC**, H-Prépa.
- [2] *Tout-en-un PC · PC** [ancien programme], Dunod.
- [3] *Physique-Chimie 1^{re} STI2D/STL*, Nathan.
- [4] *Physique Chimie 1^{re} STI2D/STL*, Durandeau *et al.*, Hachette.
- [5] *Manipulations commentées de chimie organique (3^e édition)*, Jacques Drouin.
- [6] *Olympiades 2010 : étude d'un lait*, [\[Lien\]](#).
- [7] *Olympiades 2013 : synthèse du polystyrène*, [\[Lien\]](#).
- [8] *La chimie expérimentale 2. Chimie organique et minérale*, Romain Barbe, Jean-François Le Maréchal.

- [2] p 855 Importance considérable des polymères ("très longues molécules") aujourd'hui, exemple dans l'industrie textile :
- [3] — originellement matériaux naturels : laine, soie, lin...
— matériaux artificiels (transformation de la cellulose) ou synthétiques¹ (dérivés de la pétrochimie : fibres de polyester, nylon...)

Extraction de la caséine du lait [6]

- Essor des polymères dans le 2^e moitié du XIX^e siècle, notamment avec l'industrie du plastique.
- Un des premiers plastiques de synthèse, la Galalithe (1893) à partir de la caséine contenue dans le lait.

Slide : structure de la molécule.

Maintenant : polymères plastiques synthétiques (cf. étiquettes des pulls!).

Comment décrire cette chimie à beaucoup d'atomes? _____

I – Présentation des polymères

1) Définitions

- [1] p 690 Macromolécule (molécule "géante" constituée par la répétition de motifs liés par des liaisons covalentes), polymère (substance constituée d'un ensemble de macromolécules).

[4] p 26 **Modèle moléculaire** : Polychlorure de vinyle (PVC). *Au tableau* : formule développée, identification du motif. Définition du monomère.

Écriture plus simple (avec les parenthèses et le n).

Exemples de polymères synthétiques (*Slide*).

2) Grandeurs caractéristiques

n : nombre de motifs dans une macromolécule = degré de polymérisation.

$$M_{\text{macromolécule}} = n \times M_{\text{motif}}$$

Mentionner la polymolécularité (*Slide* : graphe), masse molaire moyenne et degré de polymérisation moyen (sans donner de formules).

Comment synthétiser toutes ces belles choses? _____

II – Réactions de polymérisation

Deux classes de réaction, selon que l'on libère des sous-produits ou non.

1. car répliques anthropiques de la soie naturelle, etc.

1) Polymérisation par polyaddition

Monomères possédant une double liaison $C = C$, qui s'additionnent par ouverture de la double liaison.

[3] p 192

[4] p 27

Exemple du polystyrène, équation de polymérisation.

Synthèse du polystyrène [8] p 105 (premier protocole), [7]

- *En préparation*, lavage de la solution de styrène à la soude pour éliminer l'agent stabilisant.
 - *Slide* : protocole.
 - Essorage sur Büchner du brut réactionnel.
 - Calcul du rendement.
 - CCM pour montrer la polydispersité / estimer la masse molaire du polymère synthétisé? ([5] Manip n°11 p 83).
- Pour la préparation : dans une fiole jaugée de 25 mL, introduire 4,40 mL de dioxane (pipette jaugée) puis 5,00 mL d'heptane. Boucher hermétiquement puis homogénéiser.

Citer des exemples : polyéthylène, PVC, PMMA...

Seconde possibilité : réactions entre différents groupes fonctionnels, avec un sous-produit. _____

2) Polymérisation par polycondensation

Réaction entre deux monomères libérant une petite molécule.

[4] p 29

Exemple : acide téréphtalique + éthylène glycol \rightarrow ester + eau. C'est la synthèse du tergal, un polyester.

- Entourer chaque groupe fonctionnel (acide carboxylique, alcool, ester)
- Repérer le sous-produit (H_2O)
- l'ester formé peut encore réagir avec d'autres monomères!

Synthèse du nylon 6-10 [8] p 119

- Écrire l'équation de la réaction (l'équation de polymérisation de [4] p 28, en remplaçant l'acide 1,6-hexanedioïque par le dichlorure d'acyle plus réactif; sous-produit : $2nHCl$).
- Utiliser une Flexcam pour la visibilité.
- Bien montrer que la réaction se déroule à l'interface.

Très longues molécules : comment s'arrangent-elles? Quelles interactions? Quelles propriétés? _____

III – Relations structure-propriétés

1) Structure des macromolécules

[1] p 716

Slide : polymères linéaires, ramifiés, réticulés (exemple : la Galalithe).

[2] p 869

Interactions entre chaînes (van der Waals, liaison hydrogène – *Slide* : Nylon 6-6 – covalentes si réticulation) \Rightarrow * structure amorphe/semi-cristalline ([3] p 194).

2) Propriétés mécaniques

Courbe de [4] p 29, analyse de [1] p 729. *Slide* : résistance à la traction.

1. Plastiques rigides (polystyrène; en réalité rigides en-dessous de T_g), fibres comme le Nylon (lien avec les liaisons hydrogène)
2. Plastiques flexibles ("mous") : polyéthylène, PVC + adjuvant
3. Élastomère (polyisoprène) : déformation réversible

Comment tout cela varie-t-il avec la température? _____

3) Propriétés thermiques

[1] p 716, 729

Deux classes de polymères :

[3] p 193

— polymères thermoplastiques → linéaires et ramifiés

[4] p 29

ex : polystyrène, nylon

— polymères thermodurcissables → réticulés (la réticulation se poursuit avec le chauffage)

ex : Galalithe

* Transition vitreuse [1] p 730. Influence de la structure sur la température de transition vitreuse.

Ouverture : polymères biodégradables, enjeu du XXIe siècle. Importance du recyclage. *Slide*
Depuis 1950, l'homme a fabriqué 8,3 milliards de tonnes de plastiques. _____

4 Chimie durable

Niveau Lycée

Prérequis Synthèse organique, cinétique chimique, catalyse

Références

- [1] *Physique-Chimie Tle S*, Hatier.
- [2] *La chimie verte*, culturesciences.chimie.ens.fr.
- [3] *Un exemple de chimie verte : la synthèse industrielle de l'ibuprofène*, culturesciences.chimie.ens.fr.
- [4] *Synthèses multi-étapes sous micro-ondes en solvant ou sur support solide en "milieu sec"*, Xavier Bataille et al., L'Actualité Chimique n°292.
- [5] *Physique-Chimie TS*, Hachette.
- [6] *Physique-Chimie Tle S*, Nathan (2012).
- [7] *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*, Élodie Martinand-Lurin, Raymond Grüber.
- [8] *Physique-Chimie Tle S*, Bordas.

[5] p 48

I – Introduction à la chimie durable

La chimie durable s'inscrit dans une logique de développement durable (= développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs). *Slide* : aspects économiques, sociaux et écologiques.

[2] Les principes de la chimie verte, historique et *Slide*.

Cinq domaines sur lesquels agir : les matières premières, les solvants, l'énergie, les déchets et le produit fini.

II – Vers des synthèses durables

À chaque fois, bien appuyer sur le(s) principe(s) de la chimie verte mis en avant.

1) Le choix du solvant (Point 5 + ...)

Rappel de l'utilité du solvant. Toxicité, exemples.

Synthèse sans solvant, souligner l'intérêt (pas besoin de le retirer à la fin!).

Synthèse de la chalcone sans solvant [7] p 254

- Réaliser le début de la synthèse au mortier, avec peu de réactifs.
- Synthèse sous la hotte (car produits organiques, et inflammables).
- Écrire au tableau l'équation de la réaction.
- Essorage sur Büchner.
- Caractérisation au banc Kofler. * Éventuelle recristallisation, et T_{fus} après recristallisation?

On remarque qu'il a fallu utiliser de l'eau pour procéder à l'extraction → autre rôle du solvant, qui là encore peut être étudié via le prisme de la chimie durable.

Exemple de la décaféination → nouveaux solvants (fluide supercritique, liquide ionique).

Perspective : diminuer la quantité de sous-produits. _____

2) Économie d'atomes (Points 2, 8)

Définition. Additions, substitution, élimination et économie d'atomes [2].

Premier exemple : condensation aldolique (→ synthèse de la chalcone). Économie d'atomes :

$$EA_{\text{chalcone}} = 1 - \frac{18,0}{134,18 + 136,15} = 93,3 \%$$

La réaction d'aldolisation a une économie d'atomes optimale, la crotonisation s'ensuivant fait perdre une molécule d'eau.

[1] p 428, [3] Exemple de la synthèse de l'ibuprofène (*Slide*).

Calcul de l'économie d'atomes :

- Masses molaires : $M_{\text{ibuprofène}} = M(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2) = 206,3 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{acide éthanoïque}} = M(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 60,1 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{éthanol}} = M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46,1 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 90,1 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{NaCl}) = 58,4 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{NH}_3) = 17,0 \text{ g.mol}^{-1}$.
- si on considère qu'on ne valorise pas l'acide éthanoïque,

$$EA_{\text{Boots}} = \frac{206,3}{206,3 + 60,1 + 46,1 + 90,1 + 2 \times 18,0 + 1,0 + 58,4 + 17,0} = 40,1 \%$$

$$EA_{\text{BHC}} = \frac{206,3}{206,3 + 60,1} = 77,4 \%$$

- si on valorise l'acide éthanoïque (l'unité de production d'ibuprofène est dans la pratique couplée à une unité de production d'acide éthanoïque),

$$EA_{\text{Boots}} = \frac{206,3 + 60,1}{206,3 + 60,1 + 46,1 + 90,1 + 2 \times 18,0 + 1,0 + 58,4 + 17,0} = 51,8 \%$$

$$EA_{\text{BHC}} = \frac{206,3 + 60,1}{206,3 + 60,1} = 100 \%$$

Il y a donc une bien meilleure économie d'atomes pour le procédé BHC, le point 2 des principes de la chimie verte est respecté. De plus, comme ce procédé ne fait appel qu'à trois étapes contre six pour le procédé traditionnel, le débit de la chaîne de synthèse est plus important, ce qui peut se traduire en avantage économique pour le fabricant.

Souligner le rôle de la catalyse dans le procédé BHC. _____

3) Économie d'énergie et catalyse (Points 6, 9)

- [2] La catalyse est un pilier de la chimie durable, puisqu'elle permet de
- diminuer les efforts de séparation puisqu'elle augmente la sélectivité des réactions,
 - diminuer la quantité de réactifs utilisés,
 - réduire la consommation d'énergie, ce qui présente un intérêt économique et environnemental.

Toujours sur la consommation d'énergie, nouvelles méthodes d'activation : photochimique, sonochimique, micro-ondes...

Synthèse de l'hydrobenzoïne méso par activation micro-ondes [4]

Voir aussi http://eduscol.education.fr/rnchimie/chi_org/xb/hydrobenzoïne.pdf

- Synthèse devant le jury. 3* 10 s à 800 W.
- Caractérisation au banc Kofler
- *Slide* : spectre IR.
- *Slide* : montage à reflux habituel, comparaison.

III – Un nouveau regard sur la gestion des ressources

1) Valorisation du dioxyde carbone

- [6] p 436 Donner quelques éléments, ainsi que des ODG.
[8] p 461

2) Utilisation des agroressources

Bioplastique.

* Synthèse de la Galalithe

Biocarburant (c'est en fait un désastre écologique d'un point de vue déforestation).

5 Synthèses inorganiques

Niveau Lycée (Tle STL-SPCL)

Prérequis Électrosynthèse, équilibre chimique (constante d'équilibre), spectroscopie UV-visible, dosages ...

Références

- [1] *Des expériences de la famille Rédox*, Danielle Cachau-Herreillat.
- [2] *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*, E. Martinand-Lurin, R. Grüber.
- [3] *Techniques expérimentales en chimie*, Anne-Sophie Bernard et al.
- [4] *L'eau de Javel : sa chimie et son action biochimique*, BUP n° 792.
- [5] Site web
<https://www.eurochlor.org/about-chlor-alkali/how-are-chlorine-and-caustic-soda-made/>
- [6] *Chimie Tout-en-un PCSI*, Dunod, 2013.
- [7] *Eau de Javel*, Société Chimique de France
<https://www.lelementarium.fr/product/eau-de-javel/>
- [8] *Chimie tout-en-un PSI PSI**, Dunod, 2014.
- [9] *Cours de chimie 2^e année*, Bottin, Mallet, Fournié, Dunod, 1991.
- [10] *Chimie tout-en-un PC|PC**, Dunod, 2014.

Électrosynthèse de l'eau de Javel

La lancer, afin d'avoir environ dix minutes de réaction.

Chimie inorganique = chimie pas organique, qui ne s'intéresse donc pas aux molécules à chaînes carbonées essentiellement.

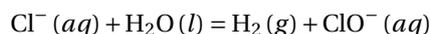
Nous allons voir deux exemples dans cette leçon, via le prisme d'une synthèse industrielle (utilisant l'oxydoréduction) et d'une synthèse au laboratoire, avec un nouveau type de composés chimiques : les complexes.

I – Synthèse inorganique industrielle : l'eau de Javel

Il faut analyser la synthèse du point de vue "chimie verte" : matières premières, sous-produits, énergie, catalyseur, sécurité.

1) Présentation de l'eau de Javel

- [4] Présentation de l'eau de Javel, aspects historiques.
Bien détailler les demi-équations électroniques puis la dismutation du dichlore. Mentionner que de manière globale cela revient à considérer des couples Rédox différents (sans le dichlore), mais on fait ça comme ça pour faire le lien avec la synthèse industrielle. Réaction globale :



Parler des précautions d'utilisation au quotidien (pas de mélange avec acide).

Synthèse de l'eau de Javel – Électrosynthèse [1] p 264, [3] p 65

- *Il vaut mieux le faire sous hotte, principe de précaution.*
- *Slide* : protocole (électrolyse du chlorure de sodium), expliquer les différentes réactions. Laisser tourner la manip.
- Contrôler la valeur du courant régulièrement.
- *Slide* : dangerosité des produits.

- [7] * Dégradation de l'eau de Javel (*à savoir, mais pas le temps d'en parler*)
— Si $T > 40^\circ\text{C}$, $3\text{ClO}^- (aq) = \text{ClO}_3^- (aq) + 2\text{Cl}^- (aq)$

- Réaction avec l'eau, réaction lente (\rightarrow conservation de l'eau de Javel pendant 1 an) : $\text{ClO}^- (aq) = \frac{1}{2} \text{O}_2 (g) + \text{Cl}^- (aq)$ ¹
- Réaction avec des métaux, lumière

2) Synthèse industrielle

Électrolyse du chlorure de sodium : production de dihydrogène, de soude et de dichlore.

Industriellement, le dichlore et la soude sont produits séparément (différents usages pour le dichlore), puis le dichlore barbote dans de la soude.

- [5] Parler du procédé à diaphragme (le procédé au mercure utilise d'autres couples), perspective "chimie verte" (on peut mentionner le procédé au mercure notamment pour discuter la toxicité) : conditions opératoires (T, P ambiantes), origine de l'énergie (électricité), déchets (décomposition de l'eau de Javel), réactifs.
- [8] p 318
- [9] 237

Animation / Slide : procédé industriel.

3) Synthèse au laboratoire

Ici contrairement à la synthèse industrielle, on ne sépare pas le dichlore et la soude qui réagissent directement.

Expression du rendement faradique de la réaction :

$$n_{\text{ClO}^-} = \frac{I \Delta t}{2 \mathcal{F}}$$

Synthèse de l'eau de Javel – Analyse [1] p 292

- Arrêter l'électrolyse, noter le temps.
- Slide : dosage iodométrique
- Calcul du rendement

Via cette synthèse, on a vu un exemple de chimie inorganique, l'électrochimie. Ce n'est cependant pas du tout l'entièreté de la chimie inorganique, et on va voir dans une seconde partie un nouveau type d'espèces, extrêmement utile notamment pour catalyser des synthèses industrielles (ex : procédé Monsanto du méthanol à l'acide acétique avec un complexe au Rhodium) : les complexes. _____

II – Synthèses inorganiques au laboratoire : l'exemple des complexes

1) Définition

- [6] p 813 Complexe (= édifice polyatomique constitué d'un métal – sous forme d'atome ou d'ion – et lié à une ou plusieurs molécules appelées ligands), ion ou atome central, ligand, liaison. Caractère monodenté ou polydenté d'un ligand.

Développer les exemples sur le fer acac, et pour les ligands mono/polydentés utiliser des exemples de ligands utilisés sur les exemples de complexes de la slide. Donner en plus comme exemples NH_3 et CN^- .

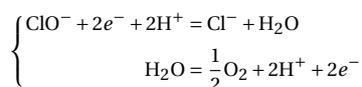
Slide : exemples de complexes.

Ne pas parler de géométrie, mais dire que la "liaison de coordination" est différente de la liaison covalente puisque le ligand donne intégralement le doublet.

2) Synthèse d'un complexe

- [6] p 816 Réaction de formation. Constante de formation globale d'un complexe. La donner sur le fer acac.

1. Il s'agit bien d'une réaction avec l'eau, cf. les deux demi-équations électroniques



Synthèse d'un complexe : le $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ [2] p 211

- Synthèse réalisée *en préparation*
- Essorage sur Büchner
- Spectre UV-visible (comparer au produit commercial). Avoir fait le blanc *en préparation*, lancer le spectre pendant que l'on discute du reste. Interpréter la couleur.
- Pendant que le spectre se fait, mesure de T_{fus} .
- *Slide* : calcul du rendement

Complexes bio-inorganiques

[10] p 560 Exemple du transport du dioxygène dans le sang : fixation du dioxygène sur le groupement hème, faisant partie de l'hémoglobine.

Slide : fixation du dioxygène sur l'hème. Le processus est renversable, ce qui permet de libérer le dioxygène une fois le transport terminé.

Meilleure affinité avec le monoxyde de carbone, ce qui explique la possibilité d'intoxication.

Se renseigner sur le cisplatine, autre exemple classique.

La chimie des complexes métalliques est extrêmement importante : comme le montre les exemples bio-inorganiques, les complexes peuvent transporter des composés chimiques, et ont ainsi un rôle catalytique majeur très utilisé dans des synthèses industrielles. _____

6 Stratégies et sélectivités en synthèse organique

Niveau Lycée

Prérequis Transformations en chimie organique (groupes caractéristiques, nomenclature, réactions); techniques expérimentales en synthèse organique

Références

[1] *Physique-Chimie TS*, Collection Dulaurans Durupthy, Hachette.

[2] *Physique-Chimie Tle S*, Collection Microméga, Hatier.

[3] *Florilège de chimie pratique*, Daumarie et al., Hermann 2002.

[4] *Physique Chimie T^{em} S*, Collection Sirius, Nathan (2012).

Jusqu'à présent de façon très "scolaire", on a vu les différentes étapes des synthèses. Maintenant on passe au niveau de la synthèse industrielle : quelle stratégie adopter? Comment choisir les réactifs? Le montage? Les conditions expérimentales?

Question de la sélectivité : être certain que les réactifs réagissent "comme on le souhaite".

Synthèse de l'aspirine [3] p 53

- Rapide blabla sur l'aspirine, sa vie, son œuvre, son importance un lendemain de soirée.
- Brut réactionnel en train de refroidir
- Lancer la CCM. Éluant : acétate d'éthyle/cyclohexane/acide méthanoïque 6/4/1 ([3]) ou pentane/acide acétique 80/20 ([2] p 498).
Produits déjà prêts : acide salicylique, aspirine commerciale, produit synthétisé (+ produit recristallisé)

I – Conception et optimisation d'une synthèse organique

1) Espèces utilisées. Choix d'un protocole.

[1] p 498 *Au tableau* : Il faut choisir

- les réactifs et leur quantité (notion de coût)
- un solvant adapté
- un catalyseur pour accélérer la réaction
- attention à l'impact sur l'environnement

Slide : protocole n°1. Discuter la dangerosité¹ des réactifs, le coût et le réactif limitant : acide salicylique (plus cher). Catalyseur (quelques gouttes d'acide sulfurique). Ici l'anhydride acétique fait office de solvant.

Slide : protocole n°2. Même discussion.

→ choix du protocole n°1.

2) Traitement et analyse des produits

[1] p 498 **Isolement** : séparation du produit d'intérêt et des sous-produits, ainsi que des réactifs n'ayant pas réagi.

Isolement de l'aspirine synthétisée

- ajout de 30 mL d'eau puis 30 mL d'eau glacée (*Slide* : solubilité des composants dans l'eau), *en préparation*
- essorage sur Büchner *devant le jury*

Discuter la solubilité des composants dans l'eau, ainsi que le choix de l'eau froide pour le rinçage. Préciser qu'on utiliserait des techniques différentes pour un produit liquide (extraction liquide-liquide).

1. Pourquoi a-t-on tendance à utiliser des produits toxiques? Précisément *parce qu'ils sont réactifs!* C'est bien pour ça qu'ils réagissent aussi sur notre corps...

[1] p 499 **Caractérisation :** CCM (liquides comme solides), spectroscopie (*slide*). Pour vérifier la pureté, on a aussi :

- pour les solides : mesure de T_{fus} sur banc Kofler
- pour les liquides : mesure de n

Analyse de l'aspirine synthétisée

- Révéler la CCM ([4] p 490 pour un exemple).
- T_{fus} de l'aspirine non recristallisée (la même que pour la CCM) obtenue en préparation.
- Conclure quant à la présence éventuelle d'impuretés, et la nécessité d'une recristallisation.

[2] p 506 **Purification :** dans cette situation, on peut réaliser une recristallisation. Rappeler le principe (différence de solubilité du produit et des impuretés dans un solvant en fonction de la température).

Recristallisation de l'aspirine [3] p 54

- Mélange 50/50 éthanol/eau? Différentes propositions entre [3] p 54, [2] p 498 et [4] p 484.
- Lancer la recristallisation, avec un minimum de solvant (simplement pour montrer le geste expérimental).
- Mesurer T_{fus} du produit recristallisé.

On a obtenu le produit désiré. La synthèse a-t-elle un bon rendement (un industriel serait-il satisfait)? Comment aurait-on pu améliorer cela? _____

3) Paramètres de synthèse et rendement

[1] p 499 Le rendement est a priori le paramètre d'intérêt lors d'une synthèse. Toutefois :

- il faut prendre en compte les coûts et la toxicité des réactifs utilisés pour y parvenir
 - **Exp :** calcul du rendement avant et après recristallisation (*Slide* : tableau d'avancement). Préciser que seul le rendement après recristallisation a vraiment du sens (sauf si le produit était extrêmement pur dès le début!).
- ⇒ il y a un compromis à faire entre pureté et rendement!

Retour sur le protocole choisi :

- montage à reflux¹ pour ne pas perdre de réactif
- température élevée (cinétique) mais pas trop (dénaturation des réactifs ou produits)
- durée de la réaction (compromis entre un meilleur avancement et le temps que peut allouer un industriel à la synthèse)
- présence de catalyseur(s)
- élimination d'un produit : pour une estérification, montage de Dean-Stark (ne pas le présenter, dire simplement qu'il élimine l'eau)

Il y a un autre paramètre extrêmement important qui peut changer du tout au tout le rendement d'une synthèse : la sélectivité. Pour le comprendre, considérons la synthèse d'une autre médicament aux effets proches de l'aspirine : le paracétamol.

Slide : synthèse du paracétamol. Repérer rapidement réactifs, réactif limitant, produits, conditions. _____

II – Sélectivité en synthèse organique

1) Réactifs chimiosélectifs et réaction sélective

Para-aminophénol : composé polyfonctionnel.

Dans la synthèse de l'aspirine, c'est le groupe fonctionnel alcool qui réagit avec l'anhydride acétique. Pour le paracétamol, quel groupement réagit avec l'anhydride acétique? (*Au tableau* : sites donneurs de doublet d'électrons, deux produits possibles lors de la synthèse)

1. Attention, ce n'est pas pour autant que l'on était *au reflux*. En l'occurrence l'anhydride éthanoïque se vaporise à 139 °C, bien loin des 60 °C de la réaction.

Slide : spectres IR du réactif et du produit. On confirme bien la formule développée du paracétamol. C'est donc le groupement amine qui a réagi. L'anhydride a réagi préférentiellement sur un des sites!

[1] p 500 Définition de réactif chimiosélectif, réaction sélective. * Préciser que la sélectivité d'une réaction dépend des conditions expérimentales.

Souligner l'importance de ce concept : si l'anhydride acétique n'était pas chimiosélectif, la synthèse aurait un rendement bien plus bas puisque l'on produirait un composé indésirable.

Comment faire lorsqu'on ne peut pas trouver de réactif chimiosélectif adapté à la synthèse désirée? _____

2) Protection de fonctions

[1] p 501 *Slide* : une molécule A, et une molécule B souhaitée.

Première possibilité : NaBH₄ ou LiAlH₄, ni l'un ni l'autre ne fonctionne (ça détruit la mauvaise double liaison C=O, soit les deux). Protection par acétalisation (*bien dire que le groupe acétal n'est pas à connaître*)

[1] p 501 Caractéristiques attendues d'un groupe protecteur (réagir de manière sélective, résister à la réaction, être facilement éliminé → déprotection).

Protection-déprotection : au moins deux étapes supplémentaires dans la synthèse : attention au rendement!

3) Application à la synthèse peptidique

[1] p 501 Exemple avec deux acides aminés : alanine et glycine. *Au tableau* : les représenter, parler des différents produits possibles : Ala-Gly, Gly-Ala, Gly-Gly et Ala-Ala.

[4] p 506 *Slide* : protection, déprotection pour obtenir le dipeptide souhaité.

Énormément de paramètres à prendre en compte : rendement d'abord, coût, sécurité... Importance de la sélectivité (et ici on n'a parlé que d'un seul type de sélectivité, il y a des notions plus subtiles prenant en compte la disposition spatiale des molécules synthétisées).

Un outil-clé : la protection-déprotection, avec des contraintes fortes sur le rendement. On privilégie aujourd'hui des synthèses enzymatiques hautement sélectives. _____

7 Dosages

Niveau Lycée (Tle S)

Prérequis réactions acide/base, spectrophotométrie, dilution, indicateurs colorés

Références

- [1] *Physique-Chimie Tle S*, collection Sirius, Nathan (Édition 2012).
[2] *Physique-Chimie Tle S*, collection ESPACE, Bordas.
[3] *Physique-Chimie Tle S*, Hatier.
[4] *Dosage du Destop par deux méthodes*,
<http://www.physagreg.fr/CoursTS/Chimie/TP/Chimie-TP8-prof.pdf>.

Programme Terminale S

Dosages par étalonnage :

- spectrophotométrie; loi de Beer-Lambert;
- conductimétrie; explication qualitative de la loi de Kohlrausch, par analogie avec la loi de Beer-Lambert.

Dosages par titrage direct.

Réaction support de titrage; caractère quantitatif. Équivalence dans un titrage; repérage de l'équivalence pour un titrage pH-métrique, conductimétrique et par utilisation d'un indicateur de fin de réaction.

Très important

Dans toute cette leçon, il faut évaluer **précisément** (mais rapidement tout de même) les incertitudes, c'est un concept-clé des dosages!

- Produits chimiques du quotidien : médicaments, nourriture (colorants, etc.), produits d'entretien...
- Il existe des doses maximales par jour pour chaque produit chimique \Rightarrow importance du *contrôle qualité*.
- Exemple : affaire du talc de Morhange (traces d'un produit toxique en trop grande quantité provoquant la mort de dizaines de bébés)
- **Dosage** : méthode permettant de déterminer la concentration d'une espèce en solution.

[1] p 451

Transition : échelle de teintes de solutions de bleu patenté V (*Slide*), on place à l'œil le tube à essais de solution de Schtroumpf. Comment être plus précis?

I – Dosage par étalonnage

1) Principe : dosage par spectrophotométrie

On compare une propriété physique d'un échantillon à la même propriété physique pour une gamme d'étalons.

[1] p 451

[1] p 452

[2] p 474

Courbe d'étalonnage : c'est une droite car loi de Beer-Lambert (avec le ϵ_λ). Cette loi justifie bien l'encadrement de la concentration effectué "à l'œil".

Dosage du colorant E131 dans un bonbon Schtroumpf [1] p 111

- *En préparation* : dissoudre la partie bleue d'un Schtroumpf (petits morceaux) dans 40 mL d'eau distillée chauffée, compléter dans une fiole de 50 mL.
Concentration obtenue : un peu moins de 9.10^{-6} mol.L⁻¹. Étalons entre 2.10^{-6} et 1.10^{-5} mol.L⁻¹.
- Préparer une solution étalon et rajouter un point sur la courbe d'étalonnage (avoir fait le blanc avant!).
- Mesurer l'absorbance de la solution contenant le Schtroumpf. **Incertitude**

DJA (depuis 2013 : 5 mg/kg/jour), calcul du nombre de Schtroumpfs que l'on peut ingérer.

Comment faire pour des solutions non colorées? Y a-t-il d'autres propriétés physiques que l'on peut comparer via un étalonnage? On cherche ici à vérifier la concentration en NaCl d'un sérum physiologique.

2) Dosage par conductimétrie

[1] p 450

Conductivité d'une solution.

Loi de Kohlrausch par analogie avec la loi de Beer-Lambert, pour une espèce puis pour Na et Cl (exemple à suivre).

Slides :

- Tableau comparatif entre Kohlrausch et Beer-Lambert permettant d'amener le principe de mesure par conductimétrie
- Schéma d'un conductimètre

Dosage du sérum physiologique par étalonnage (le tâcher avec grâce et élégance)

[2] p 471

- Courbe d'étalonnage en préparation (*Slide*).
- Mesure de la conductivité de la solution, on en déduit $C_{\text{sérum}}$. **Incertitude**

Méthode non destructive mais assez chronophage : il faut préparer plusieurs échantillons (et donc avoir le produit qu'on cherche à doser!)...

Slide comparaison étalonnage/titrage, à moitié remplie.

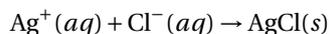
On va passer à une méthode destructive mais rapide : le titrage.

II – Titrages

1) Principe : application au titrage conductimétrique

Slide : schéma général d'un dispositif de titrage.

Réaction support de titrage : rapide et quasi-totale, ici :



On suit la conductivité de la solution au cours du temps (c'est intelligent car ici les espèces chargées vont plus ou moins conduire le courant selon leur concentration).

Titrage conductimétrique du sérum physiologique [3] p 476

- Le faire AVANT d'expliquer qu'il y a des changements de pente et pourquoi.
- Faire une remarque sur le zéro de la burette ("Regardez comme il est beau mon ménisque")
- Prendre une bonne dizaine de points, suffisamment pour bien voir le changement de pente.

[3] p 477

— Écrire la conductivité avec toutes les espèces.

— *Slide* : valeurs des λ_i° et évolution des concentrations → explication de la rupture de pente

— Le changement de pente a lieu à l'équivalence. Définition de l'équivalence, calcul de $C_{\text{sérum}}$

[1] p 468

(**incertitude** sur V_{eq} qui se propage, dire que c'est l'incertitude majoritaire).

Comparaison des résultats.

Si la réaction support fait intervenir des espèces acido-basiques, le suivi du pH va permettre de déterminer l'équivalence et donc de réaliser un autre type de titrage.

2) * Titrage pH-métrique et indicateurs colorés

Slide : présentation du Destop, concentration attendue.

Simulation du dosage (Dozzaqueux?). Donner l'équation de réaction.

Il y a un *saut de pH* à l'équivalence. Méthode pour déterminer V_{eq} que l'on verra en TP, ici on va utiliser un indicateur coloré.

Dosage du Destop par titrage colorimétrique [4]

- Solutions préparées en préparation.
- Grâce à la simulation du dosage, justification de l'utilisation du BBT comme indicateur coloré.
- Détermination de V_{eq} par colorimétrie.

* Méthode des tangentes sur la courbe de suivi pH-métrique (faite *en préparation*).

On a vu différentes techniques de contrôle de qualité. *Slide* : comparaison étalonnage/titrage. On pourrait aller plus loin, en suivant d'autres grandeurs que la conductivité ou le pH (ex : potentiométrie), utiliser des méthodes indirectes. . .

Pour évaluer la pureté d'un échantillon, notamment en synthèse organique, on a aussi des techniques de caractérisation : CCM, T_{fus} , spectroscopie, etc. _____

8 Cinétique et catalyse

Niveau Lycée

Prérequis tableau d'avancement, équilibre chimique, oxydo-réduction, loi de Beer-Lambert

Références

- [1] *Physique-Chimie Tle S*, Collection Microméga, Hatier.
- [2] *Physique Chimie TS*, Collection Dulaurans Durupthy, Hachette.
- [3] *Physique Chimie Terminale S*, Nathan (édition 2012).
- [4] *100 manipulations de chimie générale et analytique*, J. Mesplède.
- [5] *Physique-Chimie Tle S*, collection ESPACE, Bordas.
- [6] *Dépollution catalytique des gaz d'échappement automobiles*, Gilles Mabilon, L'Actualité Chimique 229 (1999), p. 117-120.

On ne s'est jamais vraiment intéressé jusqu'à présent à la *durée* des réactions chimiques, pourtant notre expérience quotidienne prouve que c'est un paramètre crucial. Conservation des aliments → réactions de dégradation lentes; synthèse industrielle → réactions aussi rapides que possible.

Objectif de cette leçon : essayer de quantifier cette notion de "rapidité" et déterminer les facteurs qui jouent sur la vitesse des réactions.

Afin de déterminer l'état d'avancement de réactions, il faut pouvoir réaliser un suivi temporel de ces réactions. On va lancer dès maintenant une manipulation.
Suivi temporel d'une réaction par spectrophotométrie [4] p 199

I – Durée d'une réaction chimique

1) Réactions rapides, réactions lentes

Réactions rapides, réactions lentes

En tube à essai :

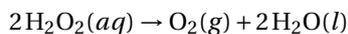
- $2\text{I}^-(aq) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(aq) = \text{I}_2(aq) + 2\text{SO}_4^{2-}(aq)$, réaction lente ^a
- $\text{Ag}^+(aq) + \text{I}^-(aq) = \text{AgI}(s)$, réaction rapide (mélange de nitrate d'argent et d'iodure de potassium)

^a **Attention** dans le couple peroxodisulfate/sulfate, le nombre d'oxydation du soufre ne varie pas (+VI), c'est le degré d'oxydation de l'oxygène qui varie : dans $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, les deux oxygènes centraux sont au degré d'oxydation -I et non -II comme les autres.

[2] p 234 Définitions. On vient de voir un exemple.

[3] p 265 Autre exemple :

[2] p 231



Décomposition de l'eau oxygénée : réaction lente mais qui explique la date de péremption.

[3] p 265

Notion de durée de réaction.

Comment quantifier la durée d'une réaction? _____

2) Suivi temporel d'une réaction

Définition ([5] p 238).

[1] p 283 **Suivi qualitatif** : CCM lors d'une synthèse organique.

[2] p 238 **Suivi quantitatif** : il faut connaître les quantités de matière au cours du temps : mesure d'absorbance, de conductivité, de pression.

Suivi spectrophotométrique de la réaction de I^- avec $S_2O_8^{2-}$ [4] p 199

- Slide : quantités utilisées
- Rappeler la loi de Beer-Lambert $A(t) = k \times c(t)$

[3] p 266 On a dit que la durée était le temps pour atteindre un certain avancement. On utilise couramment le *temps de demi-réaction*. L'évaluer sur l'**expérience** (on s'attend à ≈ 60 s).

Quels facteurs influent sur la vitesse des réactions? _____

II – Facteurs cinétiques

Suivi spectrophotométrique, effet de la concentration

Doubler la concentration en I^- : étant en excès, on double k_{app} (puisque ordre 1).
Suivi spectrophotométrique pour mesurer le temps de demi-réaction.

1) Influence de la température

Effet de la température

$I^- + S_2O_8^{2-}$ dans un bécher à 70 °C et un à 0 °C. Observation qualitative de la vitesse de coloration.

[2] p 235 Effet de la température sur la vitesse d'évolution. Interprétation en termes de chocs.
Slide : <http://scphysiques.free.fr/TS/chimieTS/cinetique2.swf> Montrer que le temps de demi-réaction diminue lorsque la température augmente (à concentrations fixées).

Applications : cuisson des aliments, réfrigérateur. Attention compromis entre vitesse et coût énergétique.

2) Influence de la concentration

Évaluer le temps de demi-réaction sur l'expérience.

[2] p 235 La concentration des réactifs est un facteur cinétique (en général, évolution d'autant plus rapide que les concentrations sont élevées). (Attention gros bullshit dans [1] p 286, les temps de demi-réaction sont les mêmes!)

[3] p 267 *Être modéré sur cette expression, puisque pour une réaction d'ordre 1 $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale. Cela marche néanmoins pour un réactif en excès, puisqu'on augmente k_{app} ...*

Interprétation en termes de probabilités de chocs (animation). Laisser la courbe se terminer, cela permet de superposer la suivante!

Application : trempe chimique (dilution + refroidissement).

[2] p 235 Mentionner d'autres facteurs : surface de contact, nature du solvant, etc.

Nous allons voir un dernier moyen, particulièrement important dans les domaines industriel et biologique, d'accélérer une réaction : la catalyse. _____

III – Utilisation d'un catalyseur

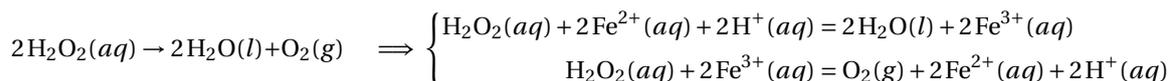
[3] p 268 Définition d'un catalyseur.

1) Catalyse homogène

Dismutation de H_2O_2 : ajout d'ions Fe^{2+} [4] p 212

- Utiliser une solution diluée de H_2O_2
- Montrer à côté du H_2O_2 sans ions fer, comme "témoin"
- La couleur orangée est peut-être doute due à l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe_2O_3
- On peut aussi (au choix) ajouter plutôt des ions Fe^{3+} ([1] p 280, [2] p 231, [3] p 263)

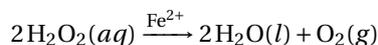
Donner l'équation de la réaction remplacée par la succession¹ :



[2] p 237 Bilan des courses :

- La réaction globale, lente, est remplacée par plusieurs réactions plus rapides
- Le catalyseur est consommé puis régénéré : il n'apparaît pas dans l'équation-bilan

On écrit :



Ici on parle de catalyse homogène car réactifs et catalyseur sont dans la même phase.

2) Catalyse hétérogène

Dismutation de H_2O_2 : fil d'argent ou de platine [4] p 212

On peut récupérer le fil à la fin, et éventuellement montrer qu'il n'a pas changé de masse.

Catalyse hétérogène : deux phases différentes (ici liquide/solide). Fil d'argent (ou platine).

[6] Application : pots catalytiques. Au lieu de rejeter des gaz dangereux pour l'environnement comme NO et CO, on réalise les réactions suivantes, qui peuvent avoir lieu grâce à la catalyse hétérogène :

- $2\text{NO}(g) + 2\text{CO}(g) \rightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{CO}_2(g)$ (réduction de NO par CO, catalysée par le rhodium ou le palladium),
- $2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{CO}_2(g)$ (oxydation de CO par O_2 , catalysée par les métaux précieux comme le rhodium, le palladium ou le platine).

Important : maximiser la surface de contact (grille en nid d'abeille).

3) Catalyse enzymatique

Dismutation de H_2O_2 : ajout de navet

- Découper le navet (contient de la catalase) en petits morceaux. Le jus de navet marche peut-être mieux.
- Vérifier que la concentration en H_2O_2 est suffisante pour que ce soit visuel.

[3] p 270 Intérêts de la catalyse enzymatique.

Slide : avantages et inconvénients de chaque catalyse (compléter le tableau de [3] p 270).

Ouverture : lois de vitesse pour être plus quantitatif et décrire différents comportements. _____

1. Cela explique pourquoi on aurait pu catalyser par Fe^{3+} : la réaction est une dismutation, donc une oxydation et une réduction (il suffit juste de choisir dans quel ordre!). Le diagramme E-pH de [4] p 212 est éclairant.

9 Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique

Niveau Lycée

Prérequis nomenclature, groupes caractéristiques, représentation des molécules, loi de Beer-Lambert, techniques expérimentales en synthèse organique

Références

- [1] *Physique Chimie TS*, Collection Dulaurans Durupthy, Hachette (2012).
- [2] *Physique Chimie T^{erm} S*, Collection Sirius, Nathan (2012).
- [3] *La chimie expérimentale 2. Chimie organique et minérale*, Romain Barbe, Jean-François Le Maréchal.
- [4] *L'analyse spectrale : spectroscopies IR et RMN*, [\[Lien\]](#).
- [5] *100 manipulations de chimie – Chimie organique et inorganique*, Jacques Mesplède.

Déjà vu avec la loi de Beer-Lambert : propriétés d'absorption reliées à la structure de la molécule. Dans cette leçon, on va voir comment exploiter ces propriétés, avec différents types de rayonnement.

Objectif : dans le cadre d'une synthèse organique, exploiter les techniques de spectroscopie pour déterminer la structure de la molécule synthétisée (méthode complémentaire aux techniques connues par ailleurs).

I – Spectroscopie UV-visible

[2] p 492 *Slide* : présentation du protocole de synthèse de l'indigo. Préciser que l'acétone est largement en excès, donc 2-nitrobenzaldéhyde réactif limitant. **Attention** il faut mettre plus que 2,5 mL de soude, sinon c'est ça le réactif limitant!

[3] p 136

Rappel du principe du spectrophotomètre, spectre d'absorption $A_\lambda = f(\lambda)$. *Slide* : principe du spectro, cercle chromatique.

Origine de l'absorption : doubles liaisons conjuguées, * groupes chromophores et complexes.

Spectre de l'indigo [2] p 492, [3] p 136

- Faire le blanc *avant*.
- Lancer le spectre, et discuter pendant ce temps le spectre du produit commercial (*slide*), expliquer la couleur.
- Essayer de faire le spectre dans l'éthanol, mais sinon dans le dichlorométhane.
- Superposer les deux spectres? (Copie depuis Synchronie vers Excel)

Accord des deux spectres, on identifie le λ_{\max} d'absorption¹.
Calcul du rendement de la synthèse, avec la masse pesée en préparation.

La spectroscopie UV-visible renseigne sur le système de liaisons conjuguées, et convient notamment pour identifier des espèces colorées. On n'a cependant qu'une image "globale" de la molécule. Comment déterminer les fonctions présentes dans la molécule? _____

1. En toute rigueur, il faudrait aussi évaluer ϵ_{\max} , mais ça ne marche pas du tout avec les spectrophotomètres de l'agrégation.

II – Spectroscopie IR

1) Présentation

Synthèse du paracétamol [5] p 145

Slide : protocole.

Deux possibilités :

- si le produit initial était pur (bonne T_{fus}), avoir un brut réactionnel qui cristallise en début de leçon.
Essorage sur Büchner du brut puis mesure de T_{fus} (du produit sec) → ça semble pur,!
- si une recrystallisation était nécessaire, la lancer et elle recrystallise en début de leçon.
Essorage sur Büchner du résultat de la recrystallisation, mesure de T_{fus} du produit recrystallisé sec (donner au tableau la valeur pour le produit non recrystallisé).

Peut-on vérifier par spectroscopie que c'est bien du paracétamol que l'on a obtenu ?

Slide :

- spectre UV-visible, on ne peut pas l'obtenir avec notre matériel et ça ne résout toujours pas la question des fonctions présentes.
- spectre IR

En abscisse, nombre d'onde; en ordonnée, la transmittance. Bandes d'absorption, caractérisées par position, largeur et intensité.

[2] p 117

[1] p 96

Origine de l'absorption : vibration des liaisons. ⇒ Un spectre IR renseigne sur la nature des liaisons présentes, donc sur les groupes caractéristiques présents.

Quelles sont donc les bandes associées aux différents types de liaisons? _____

2) Bandes associées aux différentes liaisons

[1] p 90

Slide : spectres IR du pentane, pentanal, pentanol, pent-1-ène¹, pentan-1-amine.

Slide : table de données IR. Mentionner à cette occasion qu'il y a une différence selon phase gaz ou non (en phase gaz, il n'y a plus d'interactions intermoléculaires).

Appliquons donc ceci à la molécule synthétisée, que l'on souhaite être le paracétamol. _____

3) Application à l'identification de molécule

Slide : spectre du paracétamol. On trouve une C=O, une C=C (en fait plusieurs bandes, et abaissées car c'est un cycle), une O-H (sans doute superposée à des C-H) et une N-H.

Slide : spectre de l'indigo. On reconnaît N-H, C=O. Les C=C sont multiples sous 1500 cm^{-1} , les C-H sans doute recouvertes par N-H.

Slide : éthanol et propanol. Spectres IR indiscernables... sauf l'empreinte digitale! Mais on a alors besoin d'un spectre de référence.

Comment déterminer la position relative des différentes fonctions? Avec une dernière technique de spectroscopie, on va complètement résoudre la structure de la molécule synthétisée.

III – Spectroscopie RMN

1) Description et déplacement chimique

Les *noyaux* de H, lorsque l'échantillon est placé dans un champ *magnétique*, peuvent absorber un rayonnement électromagnétique à certaines fréquences dites de *résonance* : on parle de *résonance magnétique nucléaire*.

[2] p 136

Slide : spectre RMN de l'éthanol et du propan-1-ol. On ne comprend rien, mais on peut discerner les deux molécules. Distinguer :

- en abscisse, le déplacement chimique δ , grandeur sans dimension en ppm (utilité : résultats indépendants du spectromètre utilisé), axe orienté de droite à gauche comme en IR
- des signaux sous forme de pics

1. Sur certains spectres on voit apparaître une bande supplémentaire vers 1800 cm^{-1} , dans la plupart des tables elle n'est pas indiquée. C'est une harmonique des bandes de vibration de déformation de la liaison C-H qui possèdent un nombre d'onde inférieur à 1000 cm^{-1} , cf. [4] p 21.

Slide : spectres de RMN du proton de l'éthane et du méthoxyméthane.

— A chaque fois, 6 protons mais un seul signal.

[1] p 98 ⇒ notion de protons équivalents = s'ils ont le même environnement chimique.

[2] p 137 — la valeur de δ dépend de l'environnement (ici présence ou non de O électronégatif)

[2] p 138 ⇒ table de déplacements chimiques (*Slide*)

Slide : spectre RMN du paracétamol.

Par rapport à la courbe du paracétamol, il reste une partie non discutée : la "courbe d'intégration". Celle-ci permet de prendre en compte le signal n'est pas le même selon le nombre de protons équivalents.

2) Courbe d'intégration

[2] p 139 Aire sous la courbe proportionnelle au nombre de protons responsables du signal. Courbe d'intégration.

Slide : spectre du paracétamol. OK bon nombre de protons au total, on identifie les groupes de protons équivalents.

Zoom sur la partie gauche : il y a parfois des pics sous forme de doublet (comme on pouvait le voir sur l'éthanol et propanol)...

3) Multiplicité des signaux

[2] p 139 Protons voisins, règle des (n+1)-uplets : un groupe de protons équivalents possédants n voisins non équivalents à ce groupe de protons est caractérisée par un multiplet de n + 1 pics.

[1] p 99 Des protons équivalents ne se couplent pas, et les protons reliés à un atome électronégatif sont aussi "protégés".

Slide : spectre RMN du paracétamol. Attribution finale des pics à chaque groupe de protons :

— On attribue d'abord le groupe de 3, dire que c'est cohérent avec la table de δ .

— Pour les protons seuls, les atomes électronégatifs déblindent le proton (attention, ne pas dire ça!) ce qui permet d'attribuer les signaux.

— Juste dire qu'il faut une table plus détaillée, et qu'il y a des valeurs particulièrement élevées à cause du cycle aromatique (cône de déblindage, etc.).

* *Slide* : attribution des pics (dire que c'est plus simple, et vraiment au niveau lycée) pour l'éthanol et le propan-1-ol.

Méthodes de spectroscopie *complémentaires* pour déterminer la molécule synthétisée.

Ouverture : application au suivi de synthèse.

Être au courant que la spectrométrie de masse (différence : spectrométrie c'est destructif, pas spectroscopie) existe.

Remarques pour les questions

Blindage or not blindage

Chercher sur internet la notion de *cône de déblindage*, qui explique pour les H aromatiques, ou les H des alcènes, sont déblindés alors qu'il y a beaucoup d'électrons au voisinage. Ces H se trouvent en fait dans une zone où le champ induit s'ajoute au champ extérieur, d'où le déblindage. Regarder [4] p 43.

Couplage et hauteur des pics

cf. *Dunod ancien programme*. Avec un couplage unique, on applique simplement le triangle de Pascal. S'il y a des couplages différents, c'est plus compliqué : on peut avoir des doublets de triplets, des triplets de doublets,...

10 Du macroscopique au microscopique dans les synthèses organiques ★

Niveau Lycée

Prérequis groupes caractéristiques, représentation des molécules, spectroscopie IR, techniques expérimentales en synthèse organique

Références

- [1] *Physique Chimie TS*, Collection Dulaurans Durupthy, Hachette (2012).
- [2] *Physique Chimie Tle S*, Collection ESPACE, Bordas.
- [3] *100 manipulations de chimie – Chimie organique et inorganique*, Jacques Mesplède.
- [4] *Chimie organique expérimentale*, Mireille Blanchard-Desce et al., Hermann (1987).
- [5] *Synthesis of Aspirin : A General Chemistry Experiment*, Journal of Chemical Education 75.10 (oct. 1998), p. 1261, John A. Olmsted.
- [6] *Chimie PCSI*, Schott et al., De Boeck (2014).
- [7] *Chimie tout-en-un PC | PC**, Dunod (2014).

On se place dans la peau d'un chimiste de synthèse : briques élémentaires à associer. On cherche donc à réaliser des transformations macroscopiques, qui vont correspondre à une certaine réalité microscopique.

Lancement d'expériences

- Recristallisation de l'acide salicylique, lancer le refroidissement.
- * CCM de l'hydrobenzoïne méso (produits déjà prêts, faire les dépôts et lancer l'élu-tion).

I – Aspect macroscopique

Il peut y avoir beaucoup de cas différents, faisons un peu de classement.

1) Modifications de chaînes carbonées

Rappeler l'importance de la chaîne carbonée en synthèse organique.

Modification de la chaîne d'une molécule sans modification de groupes caractéristiques.

[1] p 285

[1] p 286

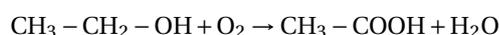
- Raccourcissement : craquage catalytique (utilisé en industrie pétrochimique et de la santé). Exemple : hexane → propane + propène.
- Allongement : alkylation, polymérisation par polyaddition. Exemple : le polyéthylène.
- Modification de structure : isomérisation¹ (formation d'alcane ramifiés). Exemple : octane → 2,2,4-triméthylpentane.

Le changement d'une structure peut être également dû à la modification d'un groupe caractéristique.

2) Modification de groupes caractéristiques

Deux exemples :

- oxydation d'un alcool (formation de vinaigre) :



Groupe hydroxyle (fonction alcool) → groupe carboxyle (fonction acide carboxylique)

- réduction du benzile

1. Il existe aussi la cyclisation et déshydrocyclisation, cf. [1] p 285.

Réduction du benzile en hydrobenzoïne méso [3] p 109, [4] p 303

- *Slide* : protocole
- * Révéler la CCM (éluant dans [3])
- *Slide* : spectre IR de l'hydrobenzoïne, identification des pics
- Mesure de T_{fus} ; calcul du rendement *en préparation*.
- Voir [6] p 640 pour le mécanisme (attention ils mettent un méthanol à la place de l'éthanol sur le premier mécanisme). Le caractère méso du produit s'explique par l'attaque sur la face la moins encombrée, une fois le premier groupement carbonyle réduit ([4] p 305).

Sur cet exemple : "transformation" de deux groupes carbonyle en groupes hydroxyle.

Exp : mettre le ballon qui recristallise dans un cristalliseur d'eau glacée, éventuellement gratter avec une baguette en verre.

Peut-on avoir un classement un peu plus systématique de ces transformations? _____

3) Catégories de réactions en chimie organique

Slide : définitions; *au tableau* : exemples

- Substitution : saponification du salicylate de méthyle
- [1] p 287 — Addition : NaBH_4 sur le benzile (montrer que la double liaison $\text{C}=\text{O}$ est devenue $\text{HC}-\text{OH}$), dibrome sur un alcène¹.
- [2] p 297 — Élimination : déshydratation d'un alcène

Comment expliquer ces transformations au niveau microscopique? _____

II – Aspect microscopique : polarisation des liaisons

1) Électronégativité et liaison polarisée

- [1] p 306 — Électronégativité : capacité d'un atome à attirer à lui le doublet d'électrons d'une liaison covalente.
- [2] p 312 **Ptable** : évolution de l'électronégativité dans la classification.
 - Si $\Delta\chi$ suffisant : liaison polarisée. Dessiner le nuage électronique pour $\text{C}=\text{O}$.
 - Liaisons $\text{C}-\text{H}$ non polarisées.

Cette étude fine des liaisons va permettre de repérer les sites réactifs dans une molécule. _____

2) Sites accepteurs et donneurs de doublet d'électrons

- [1] p 307 — *Slide* : définition². Attention ne pas parler des lacunes (pas au programme en TS).
Message : les donneurs de doublets sont les sites "riches en électrons" (liaison multiple, doublet non liant, charge (partielle) négative), les accepteurs des sites "pauvres en électrons".
Repérer les sites donneurs et accepteurs sur l'eau, l'acétone, le benzile. Ne pas considérer NaBH_4 , dire qu'à notre niveau on modélisera la réaction par la réaction avec un hydrure H^- .

Grâce à cette description microscopique, on va pouvoir décrire le mouvement des doublets d'électrons. _____

1. La stéréosélectivité de cette réaction s'explique par un mécanisme assez compliqué : 1) formation d'un ion bromonium ponté; 2) substitution nucléophile de Br^- (ouverture du pont), sur la face la moins encombrée.

2. A priori on peut éventuellement envisager une différence entre "donneur de doublet" et "nucléophile". En effet la nucléophilie prendrait de plus en compte la notion de disponibilité du doublet, notion profondément cinétique.

III – Mécanismes réactionnels

Mécanisme réactionnel : ensemble des étapes qui réalisent le passage des réactifs aux produits.

- Chaque réaction résulte de l'interaction entre un site donneur et un site accepteur de doublet d'électrons
- Formalisme des flèches courbes : partent **d'un** donneur pour aller **vers** un accepteur.

[1] p 309
[2] p 315

Au tableau : faire l'exemple simple hydrure + acétone, dire que c'est la même idée pour le benzile¹.

Saponification du salicylate de méthyle

- Essorage sur Büchner du produit recristallisé.
- * Température de fusion (donner la valeur pour produit non recristallisé et mesurer pour le produit recristallisé) et calcul du rendement (*Slide* : tableau d'avancement).

Au tableau : identifier les sites donneurs et accepteurs du salicylate de méthyle (rappeler ceux de l'eau).

[7] p 723 *Slide* : mécanisme réactionnel. Commentaire : ce qui macroscopiquement est décrit comme une substitution est en réalité une succession d'addition-élimination!

Importance de la description microscopique, qui permet par exemple de prévoir/comprendre la cinétique des réactions.

Ouverture sur la sélectivité : on peut prévoir, en identifiant les sites réactifs, d'éventuelles réactions parasites, ou comprendre pourquoi on ne forme préférentiellement que certains produits. Par exemple, la première réaction (réduction du benzile) ne forme qu'un produit ayant une configuration spatiale particulière (stéréoisomère *méso*), et pas les autres qui pourraient être a priori formés. _____

Comment déterminer expérimentalement un mécanisme réactionnel?

Différentes méthodes :

- On peut, en théorie, isoler des intermédiaires réactionnels puisqu'ils ont une certaine durée de vie. Possibilité d'utiliser des techniques ultra-rapides.
- Marquage isotopique (par exemple pour l'estérification).
- Considération cinétiques.
- Justifications théoriques? (Calculs de méca Q)

1. En réalité c'est plus compliqué, cf. [4] p 304 et [6] p 640. On peut même rajouter une activation de l'électrophilie du C du carbonyle grâce au solvant (liaison hydrogène entre le O du carbonyle et EtOH).

11 Capteurs électrochimiques

Rapport de jury : La pH-métrie est une potentiométrie. L'électrode de verre et la cellule de conductimétrie sont des capteurs électrochimiques.

Niveau Lycée

Prérequis Oxydoréduction, pH, spectrophotométrie

Références

- [1] *Techniques expérimentales en chimie*, Anne-Sophie Bernard et al.
- [2] *Des expériences de la famille Réd-Ox (2^e édition)*, Danielle Cachau-Herreillat.
- [3] *Florilège de chimie pratique*, Daumarie et al., Hermann 2002.
- [4] *Physique Chimie TS*, Collection Dulaurans Durupthy, Hachette (2012).
- [5] *Chimie tout-en-un PCSI 4^e édition*, Dunod, 2016.
- [6] *Phénomènes aux électrodes dans les cellules de conductimétrie*, Thomas ZABULON, BUP n° 926, p 777.

Capteur électrochimique : capteur qui relie une grandeur chimique à une grandeur électrique mesurée.

Quelles grandeurs électriques peut-on mesurer? Une différence de potentiel (c'est la *potentiométrie*), ou bien une résistance (c'est la *conductimétrie*). _____

I – Capteurs potentiométriques : les électrodes

1) Définition

[1] Fiche n°8 Définition d'une électrode. Donner la définition au programme : une électrode est un système constitué par les deux membres d'un couple oxydant/réducteur et éventuellement d'un conducteur. Mentionner qu'on confond souvent l'électrode et le métal.

Exemples d'électrodes : électrode au cuivre (couple Cu^{2+}/Cu), électrode de platine + $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (cet exemple permet de justifier la partie "et éventuellement d'un conducteur" de la définition). Écrire les demi-équations d'oxydo-réduction.

Mesure du potentiel de quelques électrodes [2] p 219

- Expérience uniquement avec Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn (pas l'argent, pour éviter un problème avec l'ECS).
- *Slide* : schéma et demi-équations d'oxydoréduction.
- Il existe des différences de potentiel entre les électrodes. \implies Nécessité d'une électrode de référence, pour correctement définir le *potentiel d'électrode*.
- On a ainsi mesuré à chaque fois le potentiel par rapport à une certaine électrode, l'ECS. Dire que cela forme en réalité une "pile" (on a deux bornes avec une différence de potentiel), mais que l'étude détaillée des piles ne se fera pas dans cette leçon.
- C'est une électrode de référence, dont la valeur du potentiel est fixée et connue (*on revient après Nernst à pourquoi c'est bien une référence*)

[1] p 57 Électrodes de référence¹ : ESH, ECS (*Slide*). Dire que l'ECS est de moins en moins utilisée (mercure), et remplacée par exemple par une électrode au chlorure d'argent.

Verser de l'eau dans la solution de Cu^{2+} : le potentiel change... _____

2) Facteurs influençant le potentiel d'une électrode

Formule de Nernst pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [2] p 227

- Tracer la courbe $E = f([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$. C'est moche. $E = f(\log \dots)$: c'est une droite!
- Courbe *en préparation*, un point face au jury.

1. Question possible sur l'ENH (électrode normale à hydrogène) : c'est la *réalisation pratique* de l'ESH. Il faut alors prendre en compte les coefficients d'activité dans la loi de Nernst.

[1] p 56 Relation de Nernst (l'écrire uniquement avec des concentrations), simplification à 298 K. Prix Nobel 1920 pour ce bon vieux Walther!

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \text{ V}$$

Ne pas oublier le "V", et écrire aussi la relation générale avec n électrons échangés.

Retour sur :

- les électrodes de référence : la relation de Nernst n'est donnée ici que pour des espèces en solution aqueuse, c'est différent pour des gaz ou des solides. C'est ça qui permet d'avoir $E = \text{cste}$ pour les électrodes de référence.
- les ddp mesurées : remonter aux E°

Cette relation montre que l'on peut relier une grandeur physique (une différence de potentiel) à une concentration : on a construit un capteur. _____

3) Application : capteur potentiométrique

Capteur : association d'une électrode et d'une électrode de référence.

Titration potentiométrique des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} [1] p 59 (et [2] p 131)

- Commencer le dosage avant l'entrée du jury (mais pas trop tôt), s'arrêter avant l'équivalence.
- Prendre des points autour de l'équivalence.
- *On peut aussi essayer de mesurer précisément tous les volumes, et espérer que ce soit reproductible.*
- Bien traiter les incertitudes!

[1] p 56 * **Notion d'électrode spécifique**¹ Électrode spéciale possédant une membrane ne laissant passer que certains ions, et permettant de remonter à la concentration de ces ions. Exemple : électrode de verre pour $[\text{H}^+]$ donc le pH. *On réinvestit la notion de pH-métrie sous un nouvel angle.*

Électrode de verre et pH-métrie

- Capteur électrochimique : électrode de verre + électrode de référence : grandeur mesurée : ddp entre les deux
- En utilisant un voltmètre (ou un pH-mètre en mode voltmètre), on mesure la ddp entre l'électrode de verre et l'ECS dans les tampons 4, 7 et 10.
- Vérifier que l'on a bien $E_{\text{verre}} = a + b \times \text{pH}$.
- C'est pour cela qu'on étalonne le pH-mètre avant utilisation.

Comment étudier des espèces n'ayant pas nécessairement de propriétés oxydantes, réductrices ou acido-basiques? Toujours dans le cadre de la conversion d'une grandeur physico-chimique en grandeur électrique mesurée, parlons maintenant de résistance. _____

II – Cellule conductimétrique

1) Conductance d'une solution

[5] p 388

Conductance, conductivité.

Présentation de la cellule conductimétrique, constante de cellule (pour des détails : choix de la fréquence, etc. cf. [6]). Nécessité d'un étalonnage (réalisé en préparation).

Mesure de la conductivité – expérience qualitative

Eau permutée et solution de NaCl. Les espèces chargées participent beaucoup à la conduction!

Comment quantifier cette dépendance en la concentration en espèces chargées? _____

1. On ne peut pas simplement dire "électrode permettant de mesurer la concentration d'un certain ion", car dans ce cas une pauvre lame de cuivre serait une électrode spécifique à Cu^{2+} ...

2) Loi de Kohlrausch

Conductivité de solutions de NaCl à différentes concentrations [4] p 465

- On réalise en fait la courbe d'étalonnage du dosage du sérum physiologique.
- Faire une solution étalon devant le jury (sauf si plus trop de temps, donc en avoir une prête au cas où).
- Prendre un point devant le jury (bien nettoyer la cellule et la sécher entre deux mesures).
- Tracé $\sigma = f(C)$: c'est une droite!

[4] p 469
[1] p 73

Loi de Kohlrausch (1874, Friedrich Kohlrausch). L'écrire avec les conductivités ioniques molaires :

$$\sigma = \lambda_{\text{Na}^+}^{\circ} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\circ} [\text{Cl}^-]$$

Bien souligner que c'est complètement analogue à la loi de Beer-Lambert (déjà connue).

3) Application : dosage par étalonnage

Perspective de contrôle qualité. Présenter le sérum physiologique, sa vie, son œuvre.

Dosage par étalonnage du sérum physiologique [4] p 465

- Prendre directement le point de mesure.
- Évaluer le plus proprement possible les incertitudes.

Ouverture : analyse potentiométrique en temps réel (sonde lambda).

12 Molécules de la santé

Niveau Lycée

Prérequis synthèse organique (montage, CCM, température de fusion), oxydo-réduction, dosages, spectroscopie IR

Point programmes

Seconde

Principe actif, excipient, formulation.

Analyser la formulation d'un médicament. *Pratiquer une démarche expérimentale pour montrer qu'une espèce active interagit avec le milieu dans lequel elle se trouve (nature du solvant, pH).*

1^{ère} STI2D/STL

Antiseptiques et désinfectants.

Citer les principaux antiseptiques et désinfectants usuels et montrer expérimentalement le caractère oxydant d'un antiseptique.

Références

- [1] *Physique Chimie 1^{re} STI2D/STL*, Nathan.
- [2] *Physique Chimie 2^{de}*, Collection Sirius, Édition 2017, Nathan.
- [3] *Florilège de chimie pratique*, Daumarie et al., Hermann (2002).
- [4] *Physique Chimie TS*, Collection Dulaurans Durupthy, Hachette (2012).
- [5] *Physique Chimie 2^e*, Belin (2010).
- [6] *Des expériences de la famille Rédox (2^e édition)*, Danielle Cachau-Herreillat.

I – La chimie au service de la santé

1) Action thérapeutique : les médicaments

[2] p 35 Médicament, principe actif, excipient. Princeps et générique.

Différentes formulations de l'aspirine [5] p 117

- 2 béciers de chaque : pH = 2 (estomac) et pH = 10 à 12 (modèle de l'intestin à pH = 8)
- Ces deux médicaments ont des actions ciblées, ciblage non pas dû au principe actif mais au "reste".

[2] p 36 Formulation. C'est un concept important, car les excipients peuvent jouer un rôle néfaste sur les patients. Exemple du Levothyrox en 2017 : un changement de formule (remplacement du lactose) a entraîné des effets secondaires.

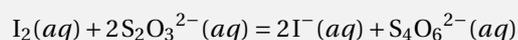
Les médicaments ne sont pas les seuls apports de la chimie à la santé : on utilise tous les jours des produits ménagers, etc. _____

2) Hygiène : antiseptiques et désinfectants

[1] p 128 Définition et exemples. Ils ont le même rôle mais les antiseptiques sont destinés à un usage sur des tissus vivants.

Mise en évidence du caractère oxydant d'un antiseptique [4] p 468

- Bécier de Bétadine (donc de diiode) + thiodène. On rajoute des ions thiosulfate : la solution se décolore.
- *Au tableau* : demi-équations électroniques, puis réaction d'oxydo-réduction



→ Action de ces molécules par leur effet oxydant.

Autre exemple d'antiseptique, l'eau oxygénée (couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $E^\circ = 1,776 \text{ V}$). Exemple de désinfectant, l'eau de Javel (couple ClO^-/Cl^- , $E^\circ = 0,81 \text{ V}$). ClO^- est aussi utilisé avec les ions permanganate dans l'eau de Dakin (un antiseptique).

On a fait un "panorama" des différents produits que fournit la chimie au service de la santé des hommes, mais comment obtenir les principes actifs qui ont des actions sanitaires? _____

II – Obtention d'un principe actif

1) Extraction de principes actifs

[2] p 21 Façon la plus simple d'obtenir des principes actifs : utiliser ceux présents dans la nature. C'est le principe notamment des huiles essentielles, comme celle de lavande.

- [2] p 22
- Extraction par solvant : définition, choix du solvant.
 - Extraction par macération, infusion ou décoction.

On peut parfois chercher à améliorer les espèces naturelles, ou synthétiser de nouvelles molécules. On se tourne alors vers la synthèse en laboratoire. _____

2) Synthèse d'une molécule : l'aspirine

Hémisynthèse : synthèse à partir de précurseurs naturels, proches de la molécule que l'on souhaite obtenir.

Slide : comparaison synthèse via la Gaulthérie ou process industriel à partir du phénol.

Synthèse de l'aspirine (1) [3] p 53

- *Slide* : protocole
- Récupérer le brut réactionnel (déjà prêt), essorage sur Büchner.

Le principe actif synthétisé doit être pur, sans quoi il peut représenter un danger lorsqu'il est ingéré. On doit de plus respecter la dose journalière. Il est donc important de réaliser un contrôle qualité. _____

III – Contrôle qualité

1) Identification et contrôle de pureté

Idée : on vérifie la pureté du produit.

Synthèse de l'aspirine (2)

- CCM pour identifier le produit obtenu. Éluant : acétate d'éthyle/cyclohexane/acide méthanoïque 6/4/1 ([3]) ou pentane/acide acétique 80/20.
- *Slide* : spectre IR du produit, c'est bien l'acide acétylsalicylique.
- * T_{fus} du produit brut séché → impuretés (peut-être juste donner la valeur).
- Principe de la recristallisation ([4] p 499). La lancer.
- T_{fus} du produit recristallisé.

Calcul du rendement après recristallisation.

2) Dosage d'un produit commercial

Idée : on vérifie la quantité d'un produit

Dosage du diiode dans un flacon de Bétadine [4] p 468, [6] p 399

- Dosage iodométrique, on a déjà présenté la réaction au I-2).
- Colorimétrie; rajouter de l'empois d'amidon pour bien visualiser l'équivalence.
- Attention à la conversion concentration molaire / pourcentage massique!
- Discuter proprement les incertitudes.

Ouvrir sur les compléments alimentaires, et l'adaptation des quantités de médicaments à chaque patient (typiquement, le Levothyrox doit être pris en des doses qui varient beaucoup selon le patient). On arrive dans le domaine de la biochimie, qui prend en compte le métabolisme des patients. _____

13 Stéréochimie et molécules du vivant

Niveau Lycée

Prérequis représentations des molécules (Cram, topologie...), fonctions chimiques, isomères de constitution, caractérisations (CCM, T_{fus})

Références

- [1] *La chimie expérimentale 2. Chimie organique et minérale*, Romain Barbe, Jean-François Le Maréchal.
- [2] *Physique Chimie TS*, Collection Dulaurans Durupthy, Hachette.
- [3] *Physique Chimie Tle S*, Collection ESPACE, Bordas.
- [4] *Physique Chimie 1^{ère} S*, Édition 2015, Hachette.
- [5] *Physique Chimie T^{erm} S*, Collection Sirius, Nathan (2012).
- [6] *Biochimie*, Voet & Voet, De Boeck (2016).
- [7] *Chimie³*, Burrows et al., De Boeck (2012).

(+)-carvone et (-)-carvone [1] p 16

- Lancer la CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle 80/20)
- Faire sentir les deux énantiomères : odeurs différentes, alors que même formule semi-développée (l'écrire *au tableau* pendant que le jury sent les échantillon)

Même formule développée (donc pas des isomères de constitution), mais perception différente par le corps : il faut décrire les molécules plus précisément, via leur structure en 3 dimensions.

[3] p 279 Définition de stéréoisomères.

I – Stéréochimie de configuration

Il faut rompre une liaison pour passer d'un stéréoisomère de configuration à l'autre.

1) Chiralité

[3] p 278 Définition : molécule chirale ou achirale. Un objet avec plan ou centre de symétrie est achiral. Exemple très simple (modèle moléculaire) : bromochloroiodométhane. Carbone asymétrique. Si un seul C*, molécule chirale.

[3] p 279 Chiralité des acides α -aminés (+ *Slide*) :

- [6] p 67
- les présenter, dire à quoi ils servent
 - formule générale $\text{H}_2\text{N} - \text{CHR} - \text{COOH}$, exemple de l'alanine.

Montrer l'alanine et son énantiomère en modèles moléculaires. Ce sont des stéréoisomères de configuration d'un premier type.

2) Énantiomères

[3] p 279 Définition d'énantiomères.

(+)-carvone et (-)-carvone [1] p 16

- *Slide* : représentation de Cram, ce sont des énantiomères (identifier le carbone asymétrique). Il s'agit de la (S)-(+)-carvone et la (R)-(-)-carvone.
- CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle 80/20) → même rapport frontal donc mêmes propriétés physico-chimiques (on admet ici que les autres propriétés sont les mêmes)...
- ... sauf dans un milieu chiral! Retour sur les odeurs.

[3] p 281 Mêmes propriétés physico-chimiques (sauf le pouvoir rotatoire), mais pas les mêmes propriétés biochimiques (puisque cela implique des récepteurs chiraux).

[3] p 276 Les énantiomères sont donc difficiles à séparer (on utilise habituellement des méthodes physico-chimiques), ce qui peut être problématique pour un médicament : exemple de la thalidomide.

[7] p 483

Si un seul carbone asymétrique : couple d'énantiomères. Mais on ne décrit pas dans ce cadre l'intégralité des stéréoisomères de configuration possibles! *Slide* : thréonine (formule semi-développée, identifier les carbones asymétriques).

3) Diastéréoisomères

[2] p 264 Définition de diastéréoisomères. Dire la définition par défaut, et à l'oral celle plus "basique" de [5] p 292.

[7] p 485 Molécules à deux atomes de carbone asymétriques (*Slide* : thréonine).

[2] p 264 Autre cas : molécule avec une double liaison. Diastéréoisomérisation Z/E.

Acide maléique et fumarique [2] p 258, [4] p 102

Slide : formules semi-développées, identifier l'isomère Z et l'isomère E.

Objectif : montrer les propriétés différentes de deux diastéréoisomères.

— Solubilité

— Température de fusion. On ne peut mesurer que pour l'acide maléique (139 °C selon le Handbook, 131 °C selon Wikipédia. . .)

Ne pas expliquer les différences (garder cela pour les questions), juste les constater.

⇒ les diastéréoisomères ont généralement des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

On a pour l'instant décrit différentes configurations de molécules : on ne peut passer de l'une à l'autre qu'en rompant des liaisons. Or il est aussi possible de changer la structure de molécules en réalisant des rotations autour de liaisons. _____

II – Stéréochimie de conformation

1) Rotation autour d'une liaison simple

[5] p 288 Conformation, rotation autour d'une liaison C-C. Stéréoisomères de conformation.

Avogadro + modèles moléculaires

— Faire l'éthane. Montrer différentes conformations avec les modèles.

— Optimiser (bouton en haut "E"). Il s'agit, comme on peut bien le comprendre, d'une conformation "décalée" qui minimise les interactions répulsives.

— Idem pour la valine (cf. [6] p 68).

La conformation des molécules du vivant affecte-t-elle leur fonctionnement? _____

2) Propriétés biologiques et conformation

Pour l'expérience suivante, bien dire que l'amylase est une enzyme = protéine avec des propriétés catalytiques.

Effet de l'amylase sur l'amidon avant et après dénaturation [3] p 235

— Préparer trois tubes : un à 0 °C (peut-être pas en fait, cela perturbe le message avec des considérations cinétiques), un à 37 °C et un à 85 °C (mettre l'amylase à cette température) + tube témoin

— Ne pas mettre l'amidon à 85 °C, il se dénaturerait. Mettre l'amylase à 85 °C par contre.

— Changer les concentrations :

— Solution S = 5g/L d'amidon dans eau (chauffage et agitation pour solubiliser, 10 min)

— 1mL de S + 0.5mL de Solution de I2 à 1mmol/L : bleu;

— 1mL de S + 3 gouttes de maxilase (1min30) + 0.5mL de I2 : jaune (hydrolyse de l'amidon);

— idem avec Maxilase bouillie : reste bleu

Structure de protéines : [6]

— Secondaire : hélices α (p 226), feuillets β (p 229), coudes (p 232). Stabilisation par liaisons hydrogène.

— Tertiaire : agencement tridimensionnel des motifs secondaires (p 245). Stabilisation plus complexe : polarité (interactions avec le solvant), ponts disulfure, van der Waals, liaisons hydrogène. . .

— Structure quaternaire (p 266) : agencement de "sous-unités" de structures tertiaires.

Faire l'expérience : à haute température, ça ne fonctionne plus, car on a changé la structure ([6] p 265). Explications du fonctionnement de l'amylase dans [6] p 370, et historique de la découverte de la catalyse enzymatique p 469.

[5] p 289 Structure des protéines très importante pour leur fonctionnement. Exemple de la maladie de la vache folle : protéine PrPC qui se replie mal et devient PrPSC, agent pathogène.

[6] p 314

[7] p 721

Selon le temps, on peut traiter l'exemple suivant qui traite de molécules du vivant dans un autre cas : la transmission nerveuse.

[5] p 457

Exemple de l'acétylcholine. Éventuellement la fabriquer en modèle moléculaire, mais peut-être un peu gros!

Slide : résumé des relations d'isomérisation ([2] p 266 par exemple)

[5] p 483

Exemple de la thalidomide : nécessité d'une sélectivité dans les synthèses! _____

À revoir pour les questions

- Configurations de Fischer (L et D).
Pas de lien en général avec (S) et (R). Pour les acides aminés cependant la majeure partie du temps $L \iff S$, sauf par exemple pour la L-cystéine ou la L-sélocystéine (car il y a un des groupes $-CH_2SH$ ou $-CH_2SeH$ qui est prioritaire dans les règles CIP).
- Conformations du cyclohexane et profil énergétique.
- Point isoélectrique d'un acide aminé.
- * Mécanisme de la liaison peptidique.
- Pour les enzymes : modèle de Michaelis-Menten.
- Épipimérisation = inversion de la configuration absolue d'un et d'un seul carbone asymétrique.
- On peut avoir des centres stéréogènes qui ne sont pas des C. Par exemple, les ammonium quaternaires (atome N), ou bien S ou encore P.

14 Acides et bases †

Niveau Lycée

Prérequis Réaction chimique, tableau d'avancement

Références

- [1] *Physique Chimie Term S*, Collection Sirius, Édition 2017, Nathan.
[2] *Physique Chimie T¹e S*, Bordas.
[3] *Des expériences de la famille Acide-Base*, 2^e édition, Danielle Cachau-Herreillat.
[4] *Physique Chimie TS*, Collection Dulaurans-Durupthy, Hachette.
[5] *Chimie tout-en-un PCSI*, Dunod.

Concept d'acidité très présent dans la vie quotidienne :

- saveur (primaire) reconnue par la langue
- produits ménagers, cuisine
- savons "pH neutre" et autres produits¹
- pluies acides

Peut-on quantifier cette notion ? D'où vient-elle chimiquement parlant ? → théorie de Brønsted (1923).

I – Solutions et espèces acides/basiques

1) pH d'une solution aqueuse

[1] p 340 L'acidité d'une solution est caractérisée par une grandeur sans dimension : le pH.

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right)$$

où $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, on exprimera $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol.L^{-1} et on n'écrira plus c° .

Mesure du pH :

- pH-mètre : ddp affine avec le pH, d'où un étalonnage
- indicateur coloré = espèce qui peut changer de couleur avec le pH. *Ex* : papier pH ou solutions : phénolphthaléine, BBT, ou... jus de chou rouge!

pH de produits du quotidien [3] p 165

- Décoction de chou rouge *en préparation* : bien découper des petites feuilles et bien chauffer
- tubes à essai avec vinaigre, tampon pH = 4, 7, 10 et Destop dilué dix fois
- comparaison au papier pH

[1] p 341 Produit ionique de l'eau, acidité/basicité d'une solution.

D'où viennent les ions H_3O^+ : d'espèces acides/basiques! _____

2) Couples acide/base

[1] p 342 Définitions d'acide et base.

[2] p 330 En cédant un proton H^+ , un acide forme sa *base conjuguée*. Ils forment un couple acide/base. Exemple de demi-équation acido-basique avec CH_3COOH .

Slide : exemples de couples. Eau = ampholyte.

Réaction acido-basique : la base d'un couple capte le proton cédé par l'acide d'un autre couple. Exemple réaction entre CH_3COOH et HO^- .

On va pouvoir répondre à la question : comment une solution est-elle acidifiée par la présence d'espèces acides? _____

1. Bien préciser à l'oral que, comme on le verra, un pH n'est pas "neutre". Il a une valeur numérique, et c'est le milieu qui peut éventuellement être qualifié de neutre.

3) Réaction d'un acide avec l'eau

On considère les couples AH/A^- et H_3O^+/H_2O . *Slide* : tableau d'avancement. Ainsi $pH = -\log x$. Avancement maximal $x_{\max} = c_0$, pour lequel $pH = -\log c_0$.

Acides forts et faibles [1] p 338

- Deux béchers, solutions de HNO_3 et CH_3COOH à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - On mesure $pH_{HNO_3} \approx 2,0$ et $pH_{CH_3COOH} \approx 3,4$: réaction totale ou non.
- ⇒ Deux familles d'acides, deux familles de bases.

II – Acides et bases forts dans l'eau

1) Définition et exemples

[1] p 344 Acide fort, base forte. *Exemple avec HNO_3 , bien utiliser une flèche pour dire que la réaction est totale.*

Slide : exemples d'acides et bases forts.

[1] p 345 pH d'une solution d'acide fort de concentration apportée c_0 : $pH = -\log c_0$ car $x \approx x_{\max} = c_0$.

On a bien retrouvé la valeur de pH_{HNO_3} ! _____

2) Réaction entre un acide fort et une base forte

[2] p 349 Sécurité (de manière générale) : espèces corrosives (gants, lunettes), réaction exothermique et quasi-totale.



Dosage d'une solution de soude par de l'acide chlorhydrique [3] p 165

- Comme on ne connaît pas trop c_B , on a inversé solution titrante et à titrer par rapport à [3].
- Qualitativement : bécher de soude + chou rouge + éprouvette de HCl ; le milieu passe de basique à acide.
- Quantitativement : montage avec burette. *Slide* : schéma.
- Simulation du dosage sur Dozzaqueux. Saut brutal de pH , donc variation brutale de couleur.
- Exploitation du graphe : consommation des ions hydroxyde, saut de pH lorsqu'ils sont tous consommés.

$$n_{HO^-} = n_{H_3O^+}^{\text{versés}} \quad \Rightarrow \quad c_B = \dots$$

- Titrage colorimétrique *devant le jury*.

Être propre sur les incertitudes sur V_{eq} déterminé par le virage de couleur.

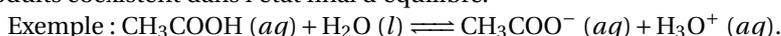
C'est en fait le principe d'un titrage! → Ce sera étudié plus en détail dans d'autres leçons.

On n'a toujours pas expliqué pour le pH de la solution d'acide éthanóïque n'était pas 2. _____

III – Acides et bases faibles dans l'eau

1) Définition et exemples

La réaction d'un acide / d'une base *faible* dans l'eau aboutit à un *équilibre chimique* : réactifs et produits coexistent dans l'état final d'équilibre.



2) Constante d'acidité. Prédominance

[1] p 366 Constante d'acidité. Définition avec l'acide éthanóïque, puis générale. *Ne pas oublier les indices éq!*

Définition du pK_a . *Slide* : exemples.

[2] p 333 Formule $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$. Diagramme de prédominance.

Acide faible dans l'eau :

$$\begin{cases} K_a = \frac{x^2}{c_0 - x} \\ \text{pH} = -\log x \end{cases} \implies \text{pH}_{\text{CH}_3\text{COOH}} \approx 3,4$$

Que se passe-t-il si on mélange un acide faible et sa base conjuguée? La relation précédente montre que le pH restera proche du pKa → contrôle du pH.

3) Contrôle de la valeur du pH

- [1] p 370 Définition de solution tampon.
[2] p 350 Mise en œuvre : mélange acide faible / base conjuguée.

Étude du tampon $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ [4] p 175

- Ne faire que les tampons A et B, voire que le A.
- Pas forcément besoin de préparer 250 mL de solution!
- "Solution non-tampon" de référence : diluer de la soude jusqu'à avoir un pH voisin de 10.

- [4] p 326 Importance en milieu biologique :
- pH du sang contrôlé par le tampon bicarbonate
 - tampon phosphate dans le milieu intracellulaire
 - * activité catalytique des enzymes dépendante du pH

On a étudié dans cette leçon la réaction chimique par échange de proton. Il reste beaucoup à dire, par exemple qu'advient-il lorsqu'on mélange des acides (faibles)? On peut, grâce au pKa, classer leur force et prévoir le sens de réaction.

On a esquissé le principe d'un dosage, méthode très importante en chimie. Cela peut utiliser d'autres types de réactions, comme par exemple une réaction chimique par échange d'électron : l'oxydo-réduction.

Quelques remarques

Perception de la saveur acide

Lire <http://culturesciences.chimie.ens.fr/la-chimie-du-goût> notamment pour des exemples d'acides dans l'alimentation et leurs seuils de détection.

Théories de l'acidité

- Arrhenius 1887 : un acide fournit H^+ , une base fournit OH^- .
- Brønsted/Lowry 1923 : un acide cède H^+ , une base capte H^+ .
 - notion de couple
 - explique pourquoi l'ammoniac NH_3 est une base
 - pas de mention du solvant
- Lewis 1923 : acide = accepteur de doublet d'électrons, base = donneur de doublet d'électrons. Les réactions acides/base deviennent des réactions de complexation.

Lien entre les deux dernières théories :

- Bases de Lewis ~ bases de Brønsted car capables de se fixer sur H^+ .
- Cependant, BF_3 ou Ag^+ sont des acides de Lewis mais pas de Brønsted; H_3PO_4 ou H_3O^+ sont des acides de Brønsted mais pas de Lewis.

Pluies acides

pH < 7 naturellement par dissolution du dioxyde de carbone gazeux. Les pluies sont (particulièrement) acides à cause d'oxydes de soufre et d'azote.

Indicateurs colorés

Notamment pour l'origine de la couleur du chou rouge, lire *Indicateurs colorés acido-basiques naturels*, André Durupthy & Odile Durupthy, BUP n°694 p 665.

15 Liaisons chimiques

Justification du plan

Cette nouvelle leçon appelle deux possibles interprétations :

- la vision "rigoriste" qui applique à la lettre la définition de l'IUPAC : "il existe une liaison chimique entre des (groupes d') atomes si des forces agissent entre ces (groupes d') atomes et conduisent à la formation d'une entité moléculaire indépendante stable". Exemples cités : liaison covalente, liaison ionique, liaison de coordination.
- une vision plus globale, qui considère que ce titre, au pluriel, niveau lycée, appelle à une description des mécanismes qui assurent la cohésion des édifices chimiques, au niveau moléculaire (liaison chimique pure et dure) et intermoléculaire (on parle plus "d'interactions stabilisantes").

C'est le second choix qui est fait ici. Il est discutable, et un jury de mauvais poil aura tôt fait de le démontrer. Il faut simplement le justifier avec honnêteté.

PROGRAMMES

1^{ère} S :

- Liaison covalente. Formule de Lewis. *Utiliser des modèles moléculaires et des logiciels de modélisation.*
- Solide ionique. Interaction électrostatique; loi de Coulomb. Solide moléculaire. Interaction de Van der Waals, liaison hydrogène. Électronégativité (charges partielles, etc.).

1^{ère} STID2-STL : Liaisons covalentes simple et double, formule de Lewis. Interactions intermoléculaires, structure des polymères [...].

Tle S : Liaison polarisée. Spectres IR.

TSTL-SPCL : complexes, liaison de coordination – *mais le propos n'est pas du tout axé sur l'aspect "liaison".*

Niveau Lycée

Prérequis électrons de valence, règles du duet et de l'octet (vues pour les ions monoatomiques), synthèse organique et caractérisation, électronégativité (classification périodique), spectroscopie UV-visible

Références

- [1] *Physique Chimie 1^{ère} S*, Nathan (édition 2015).
- [2] *Physique-Chimie 1S*, Collection Dulaurans Durupthy, Hachette (édition 2015).
- [3] *Chimie Tout-en-un PCSI*, Dunod (2013).
- [4] *Physique Chimie Tle S*, Nathan (édition 2012).
- [5] *100 manipulations de chimie – Chimie organique et inorganique*, Jacques Mesplède.
- [6] *Les forces de Van der Waals et le gecko*, culturesciences.chimie.ens.fr [\[Lien\]](#).

On a étudié les atomes. Comment peuvent-ils s'agencer en molécules, en solides, etc. ?

Liaison chimique : interaction attractive entre des atomes ou groupes d'atomes, qui les maintient à faible distance.

I – De l'atome à la molécule

1) Liaison covalente

[1] p 147 Formule de Lewis : électrons de valence déjà vus. Exemple pour H et O. *Slide* : structure électronique pour H, C, N et O (mélanger les tableaux de [1] p 147 et [2] p 104).

[1] p 148 Afin de satisfaire le duet/l'octet : *liaison covalente*. Définition. On associe les e^- restants en doublets non liants. Exemples : eau, méthane, ammoniac.

* ODG de l'énergie de liaison et de la longueur de liaison ?

Liaisons doubles et triples (ex : dioxyde de carbone et diazote).

Conséquences sur la géométrie des molécules (logiciel Avogadro / modèles moléculaires) : possibilité de rotation autour d'une liaison simple et isomérisation Z/E (donner l'exemple de l'acide maléique et fumarique).

Comment identifier ces différentes liaisons? _____

2) Un outil d'identification de liaisons : la spectroscopie IR

[4] p 119 Principe rapide de la spectroscopie IR, utiliser une "analogie" avec la spectroscopie UV-visible. On peut, grâce à cette méthode, *identifier* des liaisons covalentes particulières, et ainsi obtenir des informations sur la structure des molécules.

— abscisses : nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$: ordonnées : transmittance ("contraire" de l'absorbance, $T = 10^{-A}$)

— bandes d'absorption \leftrightarrow liaisons

Slide : spectre IR du butan-1-ol. Table très simplifiée de données IR.

Synthèse du paracétamol [5] p 145

— Synthèse *en préparation*, le brut réactionnel est prêt au début de la leçon.

— Extraction du produit (essorage sur Büchner)

— Caractérisation par T_{fus} du produit sec.

— *Slide* : molécule de para-aminophénol et de paracétamol. Peut-on utiliser le spectre IR pour identifier le produit obtenu?

— *Slide* : spectre IR, appuyer sur la nouvelle liaison C=O et le changement de N-H (double pic à simple pic).

La réaction de synthèse précédente montre qu'il est possible de rompre ou créer des liaisons chimiques. Pour comprendre ce phénomène, on doit s'intéresser plus précisément à la répartition des électrons dans une liaison. _____

3) Liaisons polarisées

[1] p 216 Différence d'électronégativité, liaison polarisée, charges partielles (exemple de OH)

[4] p 309 Ainsi : zones riches ou pauvres en électrons. On formalise cela par la notion de sites donneurs/accepteurs de doublets d'électrons. *Slide* : définitions.

Réaction chimique = mouvement de doublets d'électrons (donc rupture et formation de liaisons!).

Au tableau : sites donneurs et accepteurs du para-aminophénol et de l'anhydride éthanoïque. Première étape du mécanisme réactionnel, suite sur *Slide*.

Si la différence d'électronégativité devient trop importante... _____

4) Liaison ionique

[1] p 214 Solide ionique, cohésion par force de Coulomb entre cations et anions.

[2] p 150, 168 *Slide* : cristal de NaCl.

* *Slide* : ODG des énergies?

On a détaillé les grands principes qui gouvernent la formation de molécules. Mais comment former des solides à notre échelle? On a certes vu les solides ioniques, mais prenons le plastique autour de nous : qu'est-ce qui assure la cohésion entre les molécules? Il y a nécessairement de nouvelles formes de "liaisons", intermoléculaires cette fois-ci.

La compréhension de la véritable liaison chimique entre atomes a permis de mettre en évidence la répartition de charges, ce qui va expliquer l'existence d'interactions intermoléculaires cruciales pour saisir la cohésion de la matière. _____

II – Cohésion intermoléculaire

1) Interactions de Van der Waals

[1] p 215 Définition et caractéristiques : nature électrostatique, courte distance (\sim nm), augmente avec le volume des atomes/molécules¹. Pour faire le lien avec la polarisation des liaisons, interactions de

1. Car la polarisabilité augmente, donc les interactions avec dipôles induits aussi.

Van der Waals Keesom ([2] p 150 avec HCl); mentionner qu'il y en a même en l'absence de moment dipolaire permanent.

Slide : le gecko.

[3] p 376 *Slide* : température d'ébullition pour différents composés, anomalie pour l'eau → existence de liaisons particulièrement fortes, les liaisons hydrogène. _____

2) Liaisons hydrogène

[2] p 151 Définition. En pratique : hydrogène lié à oxygène ou fluor. * ODG de l'énergie de liaison.

[3] p 374

T_{fus} **de l'acide maléique/fumérique**

- Réinvestir la notion d'isomérisation Z/E
- Liaisons hydrogène intra/inter-moléculaires

Ouverture : caractère idéal de la nomenclature présentée (typiquement covalent/ionique). * **Mise en évidence** : dissolution de NaCl mais pas AgCl.

Exemple des polymères : longues chaînes de liaisons covalentes, interaction entre macromolécules (VdW, hydrogène), avec parfois de la réticulation... c'est le royaume des liaisons chimiques! _____

16 Solvants

Niveau CPGE

Prérequis Interactions intermoléculaires, polarité des molécules, conductimétrie, cinétique chimique, couples acide/base

Références

- [1] *Chimie tout-en-un PCSI 4^e édition*, Dunod, 2016.
- [2] *Techniques expérimentales en chimie*, Anne-Sophie Bernard et al.
- [3] *Florilège de chimie pratique (2^e édition)*, Daumarie et al.
- [4] *Quelques expériences illustrant la notion d'isomérie Z/E*, BUP n°777.
- [5] *Chimie organique expérimentale*, Blanchard et al., Hermann (1987).
- [6] *Solvants et chimie verte 1/3 : Les solvants en chimie organique*, culturesciences.chimie.ens.fr

Définition : un solvant est une espèce capable de dissoudre, extraire ou séparer plusieurs substances sans être modifié¹.

Il existe des centaines de solvants! Notion importante de solubilité : capacité d'un solide à se dissoudre dans un solvant donné (on peut quantifier plus précisément cette notion, mais ce n'est pas l'objet de cette leçon).

Solubilité de NaCl

Un peu de NaCl dans eau et cyclohexane, montrer la différence de solubilité.

Les solvants ne semblent donc pas tous égaux quant à la solubilité des composés... _____

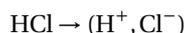
I – Caractéristiques des solvants et dissolution

On va suivre le processus de dissolution de solutés (partiellement) ioniques, ce qui va introduire naturellement les grandeurs caractéristiques d'un solvant.

Que se passe-t-il lorsqu'on dissout du NaCl(s) ou du HCl(g) dans l'eau? _____

1) Moment dipolaire et ionisation

[1] p 385 Étape d'ionisation : création d'une paire d'ions.



Comment? Création d'un champ électrique suffisant pour ioniser les molécules très polarisables. L'eau a un *effet ionisant*.

[1] p 190 Solvant polaire = solvant dont les molécules ont un moment dipolaire élevé (ex : l'eau). *Au tableau* : schéma avec moment dipolaire de la molécule d'eau, valeur.

[1] p 383 *Slide* : moments dipolaires de quelques solvants.

Pour NaCl, cette étape n'a pas lieu car la liaison est déjà ionique. On passe directement à l'étape suivante.

Une fois les ions formés, interaction coulombienne entre eux. Comment agit le solvant? _____

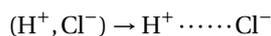
2) Permittivité relative et dissociation

Énergie d'interaction entre deux charges :

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$$

ϵ_r permittivité relative, qui va pouvoir grandement diminuer l'interaction entre les ions.

[1] p 385 Étape de dissociation : séparation de la paire d'ions.



[1] p 382 Solvant dissociant ou non. *Slide* : valeurs de ϵ_r pour les solvants. Discuter du pourcentage de paires d'ions pour ces solvants.

3) Solvation

Dernière étape (appelée hydratation dans le cas de l'eau) :



Interaction attractive :

- importance du moment dipolaire, sphère de solvation (*slide*)
- notamment pour les anions, possibilité d'établir des liaisons hydrogène.

[1] p 384 Protocité d'un solvant. Exemples : eau, alcool, acide carboxylique.

Retour sur l'expérience : on comprend pourquoi NaCl n'était pas soluble dans le cyclohexane, solvant apolaire aprotique.

Cet exemple a permis d'introduire les grandes notions utiles pour décrire un solvant. On peut ainsi classer les solvants, et s'intéresser à leur capacité à par exemple dissoudre des composés, plus nécessairement ioniques.

II – Solvants et affinité entre espèces chimiques

1) Classification des solvants

Slide : classification en termes (a)polaire/(a)protique de quelques solvants¹.

Solubilité de l'acide maléique et fumarique dans l'eau [4] p 1576

- Par rapport au BUP, on ne s'intéresse qu'à l'eau et on ne chauffe pas.
- *À tester : pareil dans cyclohexane. Si l'acide fumarique se dissout et pas la maléique, ce serait fabuleux!*
- Explication via le moment dipolaire (*au tableau*). En réalité c'est bien plus subtil (rôle a priori contraire des liaisons hydrogène), garder ça pour les questions ([1] p 417).

Benzoate de sodium et acide benzoïque

- Avoir une solution de benzoate de sodium (basique), bien transparente.
- On rajoute de l'acide chlorhydrique, précipitation.

Conclusion : espèce chargée se solubilise très bien comparé à l'acide benzoïque.

[1] p 386 Bilan pour la solubilité : "qui se ressemble s'assemble".

Processus de dissolution? Pas forcément d'ionisation dissociation etc., mais toujours solvation.

Ce que l'on a vu pour l'affinité d'un soluté avec un solvant devrait s'appliquer si les deux composés sont liquides et en proportions similaires (il y a alors "deux solvants").

2) Miscibilité

Mélange éthanol-eau, cyclohexane-eau

Mélange homogène dans le premier, hétérogène (deux phases distinctes dans le deuxième cas).

[1] p 387 Notion de miscibilité.

Là encore, qui se ressemble s'assemble.

Les solvants ont donc des propriétés différentes vis-à-vis des solutés, et vis-à-vis des autres solvants. On va donc pouvoir les choisir préférentiellement pour différentes manipulations en laboratoire.

1. On pourrait mentionner qu'il s'agit très souvent de l'espèce "majoritaire" en solution.

1. On peut préciser que ϵ_r augmente globalement avec μ , c'est pour cela qu'il n'apparaît pas. Cependant il faut être conscient qu'un solvant dissociant va particulièrement bien solubiliser les ions.

III – Choix du solvant en laboratoire

1) Extraction liquide-liquide

Application directe de ce que l'on a vu précédemment : si on a deux solvants non miscibles, avec un soluté plus soluble dans l'un des deux, on va pouvoir facilement le transférer de l'un à l'autre.

Slide : principe de l'extraction liquide-liquide.

On peut ainsi extraire le produit d'une réaction grâce aux différences d'affinités mise en évidence précédemment. Mais la réaction qui a formé ce produit a souvent aussi lieu dans un solvant. Le choix de ce solvant va pouvoir influencer sur, par exemple, la cinétique de la réaction. _____

2) Influence du solvant sur une cinétique de réaction

Hydrolyse du bromure de tertiobutyle [3] p 71, [5] p 167

- Suivi automatique de la conductivité : Synchronie, comme avec un spectro.
- Utiliser du bromure de tertiobutyle à la place du chlorure de tertiobutyle, et un bain thermostaté à 40 °C
- Il faut agiter malgré tout, peut-être agiter lentement avec la cellule conductimétrique assez loin...
- Mélange B possible : 10 g eau / 40 g acétone

Interprétation (*à ne pas présenter*) : en augmentant la polarité et notamment le pouvoir dissociant (table dans [5] p 169) du mélange, on stabilise l'intermédiaire réactionnel carbocationique, donc on diminue l'énergie d'activation de la réaction (mécanisme SN1).

Conclusion de la manipulation : les constantes de vitesse mesurées sont différentes selon la polarité du solvant, ce qui permet de déterminer le mécanisme de la réaction étudiée (mais cela est hors du programme de MPSI).

Cette influence du solvant sur la cinétique est extrêmement importante, en industrie par exemple.

Une fois la réaction terminée, l'identification des produits peut mettre en jeu encore une fois des solvants. Comment les choisir? _____

3) * Choix de l'éluant pour une CCM

[2] p 127
[1] p 397

Principe de la CCM (*Slide*), différentes interactions en jeu; en résumé :

- l'éluant monte par capillarité
- la plaque étant polaire, un composé d'autant plus apolaire migrera d'autant plus haut
- si le composé est polaire, on augmente la polarité/proticité de l'éluant

CCM alcool benzylique / benzaldéhyde

- Éluants : acétate d'éthyle et cyclohexane, proportions (1,0), (0,1) et (1,1)
- Mesurer les rapports frontaux
- *Slide* avec les résultats
- Apparemment :
 - Majorité acétate d'éthyle : tout le monde monte tout en haut.
 - Majorité cyclo : personne ne bouge
 - À 50/50 on s'attend à ce que le benzaldéhyde soit un peu plus haut. *Étrange car il est plus polaire que l'alcool benzylique. À moins que les chaînes carbonées et cycles jouent...*
- Pour le benzaldéhyde, sans doute une seconde tache (acide benzoïque, suite à son oxydation par l'air).
- Valeurs utiles : [Lien](#) p 2424

Explication des résultats obtenus en termes d'interactions soluté/éluant/plaque.

On a jusqu'à présent discuter de polarité, proticité, pouvoir dissociant, mais on a quand même oublié des caractéristiques extrêmement importantes, comme la dangerosité! Dans le cadre d'une chimie plus respectueuse de l'environnement ("chimie verte"), comment choisir les solvants? _____

4) Solvants verts

Autres critères à prendre en compte : volatilité, inflammabilité, toxicité (pour l'homme et pour l'environnement)

Choix du solvant en fonction de l'utilisation, remplacement de solvants anciennement utilisés.
Exemple : le dichlorométhane ($\mu = 1,60$ D), très volatile et CMR.

- remplacé par l'acétate d'éthyle pour les CCM si possible ($\mu = 1,78$ D), moins volatil et moins dangereux
- extraction de la caféine : procédé multi-étapes avec du dichlorométhane, remplacé par un nouveau solvant, le CO₂ supercritique.

CO₂ supercritique au-delà de 31 °C et 74 bar, assez accessible. Produit naturellement abondant, non toxique!

La recherche de nouveaux solvants (ou le développement de réactions sans solvants) est un axe majeur d'étude pour une chimie plus responsable.

Autres utilités du solvant : spectroscopie, catalyse (penser à la catalyse par transfert de phase). —

17 Classification périodique

Niveau CPGE (1ère année)

Prérequis structure de l'atome, configuration électronique, nombres quantiques, oxydoréduction

Références

- [1] *Chimie 1^{re} année MPSI-PTSI, H-Prépa* (2003).
[2] *Chimie tout-en-un PCSI 4^e édition*, Dunod, 2016.
[3] *La classification périodique de Lavoisier à Mendeleïev*, culturesciences.chimie.ens.fr ([lien](#)).

Les chimistes ont observé des analogies de propriétés entre éléments, ainsi qu'une forme de périodicité de ces propriétés. L'idée d'une classification a toujours fait son chemin, et on fête cette année les 150 ans de la classification de Mendeleïev, enrichie aujourd'hui pour donner la classification actuelle. Ptable : classification (ou montrer celle dans la salle).

Objectif : lire et comprendre cette classification, exploiter son potentiel.

I – Architecture et lecture du tableau périodique

1) Construction

[1] p 7, [3]

Historique :

- On peut citer Lavoisier, en 1787 : liste des 33 "substances simples" connues. Pas de notion de périodicité.
- Analogie des propriétés remarquée en 1817 par Johann Döbereiner : notion de "triades", puis ensuite de "tétrades" (Jean-Baptiste Dumas, 1859). Alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) puis alcalins (Li, Na, K) et halogènes (Cl, Br, I).

Précipitation des halogénures [2] p 133

- Nitrate d'argent + halogénure de potassium (solide dissous dans quelques mL d'eau)
- Écrire *au tableau* une des équations, par exemple $\text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq) = \text{AgCl}(s)$.

- Mise en évidence de la périodicité, vis tellurique de Chancourtois (*Slide*) en 1862.
 - Tableau périodique de Mendeleïev en 1869, établi par ordre croissant de masse atomique.
 - Important : il laisse des blancs ! Découverte ultérieure des éléments ayant les propriétés prévues (eka-aluminium → gallium, eka-bore → scandium, eka-silicium → germanium). Magnifique caractère prédictif du tableau de Mendeleïev (Ptable > Propriétés > Découvert aller en 1869 puis avancer).
 - Découverte ultérieure des gaz nobles (1894, 1900).
 - Par la suite : classement par numéro atomique croissant.
- Ptable : la classification actuelle.

2) Structure. Lien avec la configuration électronique.

Périodes et colonnes (Ptable, page d'accueil). Familles particulières : alcalins, alcalino-terreux, halogènes. *Faire au tableau une classification simplifiée avec les familles à connaître.* Métaux et non-métaux.

Ptable > Orbitales Période = nombre quantique principal, puis remplissage des sous-couches. Blocs s, p, d, f.

Les éléments chimiques d'une même colonne ont même configuration de valence. *Donner des exemples du bloc p.* ⇒ analogie des propriétés chimiques, comme illustré par la précipitation des ions halogénures.

Toute-puissance de la classification pour repérer un élément, analogie avec ses voisins, etc.

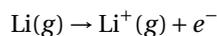
On vient de parler d'analogie des propriétés chimiques... mais de quelles propriétés parle-t-on ? Nous allons voir que certaines grandeurs caractérisent la réactivité des éléments, et évoluent de manière cohérente avec la classification.

II – Évolution de quelques propriétés atomiques

Dire que les deux premières sont "à titre d'information", c'est la dernière qui va nous intéresser.

1) Énergie d'ionisation et affinité électronique

[2] p 119 Définition de l'énergie (de première) ionisation, par exemple pour le lithium : énergie nécessaire pour réaliser le processus



Évolution dans la classification. Lien avec les ions faciles à former (idée : se rapprocher de la structure d'un gaz noble).

Ptable > Propriétés > Energie d'ionisation + Slide : courbe en fonction de Z ([1] p 14).

Idem pour l'affinité électronique (définition, évolution). L'évolution est plus compliquée à discuter, remarquer que :

- les halogènes fixent le plus facilement un électron supplémentaire
- les alcalino-terreux et les gaz nobles fixent difficilement un nouvel électron

Ptable > Propriétés > Affinité électronique

Ces notions permettent de définir assez intuitivement la grandeur suivante qui est **la** grandeur à retenir : l'électronégativité.

2) Électronégativité

[1] p 16 Définition (capacité d'un atome à attirer les électrons à l'intérieur d'une molécule). Grandeur définie arbitrairement, différentes échelles.

Introduction via l'échelle de Mulliken¹ (définition)

Ptable > Propriétés > \ 'Electronégativité

En réalité l'électronégativité présentée dans cette table est celle de Pauling (la plus utilisée) :

- définition de l'énergie de dissociation : $\text{AB}(g) = \text{A}(g) + \text{B}(g)$
- on définit ainsi des différences d'électronégativité, référence = hydrogène ($\chi = 2,20$).

Discuter l'évolution dans la classification, notamment les atomes les plus électronégatifs (N,O,F et les halogènes).

L'électronégativité, reliée à la capacité à capter/relâcher des électrons, va être un outil essentiel de compréhension des propriétés chimiques de la matière.

III – Application à des propriétés chimiques

On va terminer cette leçon par des applications expérimentales, afin de réinvestir les connaissances acquises. On va ainsi considérer deux cas "extrêmes" d'électronégativité.

1) Pouvoir oxydant des dihalogènes

Lien entre électronégativité et caractère oxydant : les atomes les plus électronégatifs vont facilement attirer à eux des électrons.

Plaçons-nous dans la peau d'un scientifique du XIX^e siècle : on cherche à retrouver l'ordre des éléments Cl, Br et I dans la colonne 17.

1. En réalité les énergies d'ionisation et d'attachement électronique ne sont pas celles présentées précédemment, mais tiennent compte des liaisons de l'atome avec ses voisins, cf. [2] p 123.

Évolution du pouvoir oxydant des dihalogènes. [2] p 131

- solution aqueuse de KI + dibrome solide (mettre peu de KI et beaucoup de dibrome ^{a)}
→ apparition d'une coloration violette dans la phase organique, signant la présence de diiode.
- solution aqueuse de KBr + diiode solide (KBr en excès)
- solution aqueuse de KCl + dibrome solide (KCl en excès)
- solution aqueuse de KCl + diiode solide (KCl en excès)

Conclusion : le diiode n'oxyde personne, le dibrome oxyde KI mais pas KCl. Donc le dichlore oxyderait tout le monde. Finalement Cl est au-dessus de Br qui est au-dessus de I.

a. On aurait envie, comme pour les autres, de mettre KI en excès. Cependant on aurait formation de I_3^- très soluble dans l'eau. Là l'objectif est donc uniquement de voir si du diiode est produit ou pas, KI ne doit pas être en large excès.

Équations de réactions, parler de la plus grande solubilité des dihalogènes dans la phase organique. *Slide* : tableau récapitulatif, et conclusion de la démarche d'investigation.

2) Propriétés réductrices des alcalins

Li(s), Na(s) et K(s) (?) dans l'eau + phénolphtaléine. [2] p 131

Observer la réaction de plus en plus intense en descendant dans la colonne. Il faut éventuellement retirer la couche d'oxyde.

Écrire l'équation pour le sodium. Dégagement gazeux (dihydrogène) et milieu basique (coloration rose de la phénolphtaléine).

* Caractère réducteur des alcalino-terreux.

Importance conceptuelle de la classification qui consacre les analogies entre propriétés chimiques des éléments.

On s'est intéressé aux premières lignes, car lorsqu'on descend dans la classification les choses deviennent plus compliquées (comme on peut le pressentir avec l'hypervalence).

Ouverture : expériences de bombardement pour avoir des noyaux de plus en plus lourds mais instables... cependant on prévoit un îlot de stabilité! _____

18 Solides cristallins

Rapport de jury

Conformément aux programmes en vigueur : "Les éléments de description microscopique relatifs au "modèle du cristal parfait" sont introduits lors de l'étude des solides sur l'exemple de la maille cubique faces centrées (CFC), seule maille dont la connaissance est exigible. Cet ensemble d'outils descriptifs sera réinvesti pour étudier d'autres structures cristallines dont la constitution sera alors fournie à l'étudiant.". Le fait de n'aborder que les réseaux cubique simple et cubique centré ne respecte donc pas du tout les programmes de CPGE.

Questions sur les sites cristallographiques

- Sites octaédriques/tétraédriques pour des structures non compactes?
Oui, cf. [4] p 252 et p 259 existence de sites cubiques (notamment pour la maille cubique), sites octaédriques et tétraédriques déformés dans la cc.
- Sites octaédriques/tétraédriques pour la structure hexagonale compacte?
Ils existent, mais sans doute plus compliqué à représenter. cf. [3] p 242 et ChimGéné .

Niveau CPGE

Prérequis Interactions de Van der Waals, liaison hydrogène, liaisons (métallique, ionique, covalente)

Références

- [1] *Chimie tout-en-un PCSI 4^e édition*, Dunod, 2016.
- [2] *Expériences de Chimie – Aspects pédagogiques et séquences d'enseignement*, Flore Dunac, Jean-François Le Maréchal, Dunod, 2019.
- [3] *Chimie 1^{re} année MPSI-PTSI*, H-Prépa, 2003.
- [4] *Chimie II 1^{re} année PCSI*, H-Prépa, 1996.
- [5] *Chimie PCSI*, Schott et al., De Boeck (2014).

Cristaux de CuSO_4

- Faire chauffer de l'eau à 90 °C, la saturer en CuSO_4 .
- Placer un caillou afin de permettre aux cristaux de germer.
- On observe une structure macroscopique ordonnée

Peut-on expliquer cette structure par une organisation microscopique? _____

I – Modèle du cristal parfait

1) Présentation du modèle

- [1] p 650 Cristal parfait : empilement tripériodique de particules, sans défaut et de taille infinie.
[5] p 394 Définitions : réseau et nœuds, maille. *Jusque-là, que de la géométrie.* Motif.

Cristal = Réseau + Motif

Slide : exemples (à déterminer, trouver des livres). Utiliser la maille cfc avec le cuivre.

2) La maille cristalline

Approximation : sphères dures, impénétrables et non déformables.

Sur l'exemple de la maille cubique face centrée (calcul pour le cuivre),

- population (nombre de motifs par maille) = nombre de motifs *propres* à la maille
- [1] p 666 — coordinence
- [1] p 670 — compacité
- masse volumique

Illustration sur ChimGéné :

- faire varier le rayon apparent pour mieux y voir
- montrer la condition de tangence
- représenter plusieurs mailles pour calculer la population

3) Préviation du modèle et données expérimentales

Mesure de la masse volumique de cristaux de cuivre [2] p 132

- Détails : introduire des copeaux de cuivre dans une fiole jaugée de 20 mL (peut-être 50 mL pour la précision). Mesurer m_{Cu} (différence de masse de la fiole avant et après ajout). On complète avec de l'eau, on pèse m_{eau} puis on déduit :

$$V_{\text{Cu}} = V_{\text{fiole}} - \frac{m_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

Mesurer T et prendre $\rho_{\text{eau}}(T)$ tabulée! On en déduit $\rho_{\text{Cu}} = m_{\text{Cu}}/V_{\text{Cu}}$.

- Lorsqu'on complète au trait de jauge, bien agiter puis recompléter (problèmes de mouillage éventuels).
- On obtient a_{exp} , à comparer à a_{tab} , mesurée par diffraction des rayons X?
- Si le résultat est mauvais, discuter les incertitudes et d'éventuelles erreurs systématiques (si mauvais mouillage, V_{Cu} surestimé donc ρ_{Cu} sous-estimé).

Dans la suite, on verra d'autres mailles et on pourra à chaque fois vérifier si le modèle colle bien à la réalité.

Armés de ces outils descriptifs, décrivons désormais des cristaux réels, dans toute leur diversité. _

II – Cristaux métalliques

Justifier le choix de commencer par les cristaux métalliques : un seul type d'atomes, situés aux nœuds du réseau \implies cas le plus simple, mais qui a permis d'introduire tous les outils.

[5] p 401

Cristal métallique = cations aux nœuds, baignant dans une "mer" d'électrons.

1) Empilements compacts

[1] p 677

Slide : empilements compacts **Balles de ping-pong?** Bien appuyer sur le fait qu'il y a deux façons d'empiler la troisième couche, d'où les structures ABA et ABC.

[5] p 396

On a déjà étudié la maille CFC, on ne détaillera pas la maille hexagonale compacte ici. Préciser qu'elle a la même compacité :

$$C = C_{\text{max}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74$$

ChimGéné structure du fer γ .

* Recalescence du fer

- Permet de faire un lien (expérimental) entre différentes structures, et les variétés allotropiques
- Faire une vidéo avec pointé pour avoir un graphe?

ChimGéné Structure du fer (α). _____

2) Empilements non compacts

[1] p 680

On va simplement traiter, de la même manière que la structure cfc, un exemple : la structure cubique centrée.

Slide : structure cubique centrée (calculs).

Revenons aux structures compactes. Plus de 25 % du volume de la structure ne contient pas de matière \implies sites cristallographiques! _____

3) Sites interstitiels. Alliages

Ne pas hésiter à intervertir avec la partie précédente si l'expérience de recalescence échoue.

- [5] p 400 ChimGéné Maille du Cuivre (cfc), visualisation des sites :
- octaédriques : définition, sites O de la maille (4 par maille), rayon maximal $r_O = (\sqrt{2} - 1)r = 0,414r$
 - tétraédriques : définition, sites T de la maille, rayon maximal $r_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right)r = 0,225r$

Application : les alliages.

- [1] p 684
- Alliages de substitution : deux métaux possédant la même structure à l'état pur, rayons et électronégativité proches
Exemple : Cu_3Au (ChimGéné , dans les dérivés de péruvskite)
 - Alliages d'insertion : un petit atome se loge dans un site du réseau-hôte sans occasionner trop de déformation.
Exemple; faire le lien avec les propriétés mécaniques.

Toute une variété de cristaux non-métalliques, voyons quelques exemples. _____

III – Diversité de cristaux et propriétés

1) Solides covalents

- [1] p 689 Comparaison du diamant et du graphite :
- pour le diamant, interprétation comme une cfc avec moitié des sites tétraédriques occupés
- [4] p 261 — Propriétés :
- [5] p 403
- diamant : atomes C engagent leurs 4 électrons de valence dans des liaisons \Rightarrow isolant électrique; graphite : que 3 liaisons covalentes \Rightarrow bon conducteur électrique
 - réseau du diamant très rigide, donc très bonne propagation de l'énergie de vibration des atomes \Rightarrow très bon conducteur thermiques
 - graphite opaque car photons absorbés par les électrons de conduction; diamant vibration C – C pas dans le visible donc transparent.
- [3] p 270 ChimGéné pour le diamant, *Slide* pour le graphite (ou pour les deux).

2) Solides ioniques

- [1] p 692 Interaction à l'œuvre dans des cristaux ioniques. Modélisation par des sphères dures chargées. Appuyer sur la différence d'électronégativité entre atomes qui explique la polarisation totale des liaisons.
Slide : trois types de cristaux ioniques (ZnS, NaCl, CsCl).

Ouverture : aspect modèle/réalité, liaisons = modèles idéaux + défauts, etc. _____

19 Corps purs et mélanges binaires

Niveau CPGE (2ème année)

Prérequis Corps pur diphasé en équilibre (1ère année), potentiel chimique

Corps pur, corps simple

Rappel des définitions :

- *Corps simple* : substance chimique qui n'est composée que d'un seul type d'élément chimique (ex : diazote, ozone...).
- *Corps pur* : une seule espèce chimique (à l'opposé d'un mélange).

Références

- [1] *Chimie PC/PC**, Tristan Ribeyre, De Boeck (2014).
- [2] *Chimie tout-en-un PC | PC**, Dunod (2014).
- [3] *A eutectic mixture with medicinal applications*, Reggie L. Hudson, Vicki Perez Osburn, and Robert Brashear. J. Chem. Educ., 1990, 67 (2), p 156.
- [4] *Florilège de chimie pratique 2^{ème} édition*, Florence Daumarie et al., Hermann (2002).

Objectif : utiliser les outils de la thermodynamique pour décrire les changements d'états des corps purs ou des mélanges binaires.

Courbe de refroidissement mélange Pb/Sn

Prendre un des mélanges non réalisés en préparation.

Commençons par introduire les outils quantitatifs de la thermodynamique chimique dans le cas du corps pur.

I – Changement d'état du corps pur

Rappel : corps pur = constitué d'une seule espèce chimique.

1) Évolution et équilibre d'un corps pur diphasé

- [2] p 38 Pour un système évoluant à température et pression fixées : $dG \leq 0$ et $dG = 0$ à l'équilibre. Deux phases, α et β . Démonstration de

$$dG = (\mu_\alpha^* - \mu_\beta^*)dn_\alpha$$

Sens d'évolution et équilibre (égalité des potentiels chimiques, c'est crucial).

Diagramme de phases : phase en fonction de T et P . Comme à l'équilibre biphasique $\mu_\alpha^*(T, P) = \mu_\beta^*(T, P)$, on a $P_{\alpha\beta}(T)$. Noter l'existence d'un point triple et d'un point critique.

Slide : diagramme de phases de l'eau.

Que se passe-t-il si l'on se déplace dans ce diagramme? _____

2) Variance et courbe d'analyse thermique

Calcul de la variance dans chaque zone du diagramme ($\nu = 2$ si un seule phase, $\nu = 1$ aux équilibres diphasiques, $\nu = 0$ au point triple). Introduire comme paramètres T , P et les $w_\alpha = 1$ car un seul constituant (on les met quand même pour anticiper la suite).

Slide : courbe d'analyse thermique de Sn pur, si possible courbe **expérimentale**.

- forme de la courbe, palier, éventuelle surfusion
- relever T_{fus}
- évolution isobare, c'est ce que l'on fera toujours par la suite
- faire un petit diagramme vertical ("diagramme unitaire isobare") avec sur l'axe vertical T , zone liquide au-dessus de T_{fus} et zone solide en-dessous.

Voilà pour un corps pur, c'est somme toute relativement simple. Quid des mélanges?

Mélange eutectique phénol/menthol [3]

Flexcam. On voit que le mélange devient liquide à température ambiante : les interactions entre espèces vont affecter sensiblement la phénoménologie des changements d'état.

Ne mettre que des pointes de spatule, c'est plus visuel.

On voit donc que ça va être bien plus compliqué.

A priori deux situations pour la phase solide : une phase homogène (miscibilité totale), ou bien deux phases (solides non miscibles); on ne parlera pas de miscibilité partielle. _____

II – Alliages métalliques homogènes : miscibilité totale

Préciser que l'existence d'une phase solide unique impose une grande proximité structurale des deux métaux.

1) Courbes d'analyse thermique

Développer l'exemple du mélange Cu-Ni.

[1] p 33

- courbes de refroidissement pour différentes valeurs de fraction massique (ChimGéné)
- en recopier une au tableau, calcul de la variance dans chaque zone : paramètres P , T , w_{Cu}^l , w_{Cu}^s , w_{Ni}^l , w_{Ni}^s .
- quelle(s) relation(s) ?
 - fractions massiques $\sum_i w_i^\alpha = 1$
 - équilibre $0 = dG = \dots$: deux égalités entre potentiels chimiques
 - Donc $\nu = 2$ dans la pente intermédiaire, $\nu = 3$ quand il y a seulement une phase.
 - Important : apparition ou disparition d'une phase = rupture de pente.
 - Lire [2] p 245 pour des commentaires fort utiles.

On va désormais construire un diagramme de phases, à P constante, grâce à ces courbes d'analyse thermique. _____

2) Diagramme binaire isobare d'un mélange idéal

[1] p 32

Construction à partir des courbes d'analyse thermique, *au tableau*. Slide : diagramme binaire Cu-Ni.

[2] p 348

Définitions de solidus, liquidus.

3) Détermination de la composition du système

[1] p 23

"Théorème de l'horizontale"

- Démonstration "propre" : en zone d'équilibre biphasique, $\nu = 2$ et sur une horizontale on a fixé T et P . Donc les fractions massiques sont imposées, et on peut avantageusement les lire lorsqu'elles sont égales aux fractions massiques totales.
- À retenir : le liquidus correspond à $w_{\text{Ni}}^l(T)$, et le solidus à $w_{\text{Ni}}^s(T)$.

[2] p 249

En déduire la composition en prenant un exemple dans le fuseau.

Peut-on déterminer les masses totales dans chaque phase m^l et m^s ? _____

[2] p 191

Théorème des moments chimiques Démonstration adaptée aux fractions massiques.

Conclure sur l'exemple traité.

ChimGéné : diagramme binaire de Cu-Au. Cela n'a pas l'air exactement pareil... _____

4) Solution solide non idéale : Cu-Au

[2] p 251

Définition du point indifférent.

Discuter du diagramme sur ChimGéné.

Avec cette étude, on n'explique cependant pas l'expérience du menthol/phénol. On sent bien que la température de fusion peut être abaissée (diagramme à deux fuseaux), mais menthol et phénol ne sont pas miscibles à l'état solide. Il faut donc traiter ce cas, qui peut s'avérer particulièrement riche. ...

III – Mélanges avec miscibilité nulle à l'état solide

Remarque : la miscibilité est toujours totale à l'état liquide.

1) Courbes d'analyse thermique

Analyse d'une courbe d'analyse thermique du mélange Pb/Sn

- *En préparation* : différentes compositions dont l'eutectique (et éventuellement les corps purs).
- Analyse de celle devant le jury, en suivant la Figure 4.6 de [2] p 252.

Description de la partie plate (~ [1] p 37, mais comme miscibilité nulle pas besoin d'introduire les fractions massiques en phase solide) : paramètres T, P, w_{Pb}^l, w_{Sn}^l ; relations $\sum_i w_i^l = 1, \mu_{Pb}^l = \mu_{Pb}^s, \mu_{Sn}^l = \mu_{Sn}^s$ donc $\boxed{v=1}$. Comme pression fixée, $v' = 0$.

Montrer la courbe du mélange eutectique.

2) Diagramme binaire isobare de Pb/Sn

Slide : tracé du diagramme complet (superposer points expérimentaux et courbe attendue?).

Évaluer la température de l'eutectique.

Réinterpréter l'exemple introductif (dans [3], ils établissent une température de l'eutectique $T_E \simeq -30^\circ\text{C}$ et une composition 50/50). Parler du salage des routes en hiver.

3) * Existence de composés définis

[1] p 43 ChimGéné : diagramme Mg-Zn (en fraction molaire), ou bien *Slide* Mg-Si avec discussion sur l'utilité.

Phase solide nouvelle, à stœchiométrie bien définie, formée à partir de deux espèces.

La lecture s'effectue comme si on superposait deux diagramme côte à côte (attention on obtient toujours les fractions des composés A et B mélangés, pas du composé défini, cf. [2] p 258).

Ouverture sur la miscibilité partielle, et les diagrammes liquide-vapeur. _____

20 Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique †

Niveau CPGE 2^{ème} année

Prérequis Premier principe de la thermodynamique, calorimétrie (notamment valeur en eau d'un calorimètre), réactions acide-base

Références

- [1] *Des expériences de la famille acide-base*, Danielle Cachau-Herreillat.
- [2] *Florilège de chimie pratique*, Daumarie et al.
- [3] *Chimie 1^{re} année MPSI-PTSI*, H-Prépa.
- [4] *Chimie tout-en-un PSI | PSI**, Dunod (nouveau programme).
- [5] *Chimie MPSI-PTSI*, Pierre Gréacias, Tec & Doc (2009).

Expérience introductive : caractère exothermique d'une réaction acide/base.



- Bécher sous agitation contenant 50 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹, avec mesure de température. On verse 50 mL de soude à 1 mol.L⁻¹, élévation de température.
- Idem mais avec des solutions diluées dix fois.

On observe des *effets thermiques* dus aux réactions chimiques, ici (en termes courants) un "dégagement de chaleur", reliés aux quantités de matières mises en jeu.

⇒ Nécessité d'un traitement thermodynamique de la réaction chimique.

On s'intéressera particulièrement à l'enthalpie, qui est adaptée aux évolutions monobares.

I – Description thermodynamique d'une réaction chimique

Dans cette leçon, on s'intéresse à un système physico-chimique, c'est-à-dire un ensemble de constituants chimiques dans des états physiques définis, susceptibles d'évoluer par des réactions chimiques.

1) Grandeurs de réaction

Lors d'une réaction chimique, variation de l'enthalpie (préciser qu'on peut décrire le système en variables de de Donder) :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi$$

où ξ est l'avancement. On définit l'enthalpie de réaction $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}$.

Remarques :

— Comme ξ dépend de l'écriture de la réaction, l'enthalpie de réaction est nécessairement associée à une équation de réaction.

— Pour une transformation isotherme isobare, $\Delta H = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r H d\xi$.

* On pourrait présenter cela en parlant de variables de Gibbs et variables de de Donder, à voir ([5] p 464).

Pour pouvoir faire des calculs, avoir des valeurs tabulées, ... il va être intéressant de définir des états particuliers : l'étude de l'évolution d'un système physico-chimique réel se fera toujours en chimie par comparaison avec un système fictif associé, dit *système standard*.

2) État standard et enthalpie standard de réaction

État standard :

- [3] p 290 — correspond à une pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$;
- [5] p 452 — dépend de la température (à chaque température T son état standard);
- *Slide* : définitions;

— exemple de l'eau vapeur/solide/liquide à 50 °C sous 1 bar ([3] p 290).

[3] p 294 On associe alors au système réel un système standard (le même mais avec les constituants dans leur état standard), et on définit :

— Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ(T)$, généralement exprimée en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Elle ne dépend que de T , la pression étant fixée à la pression standard, et les composés étant purs dans leur état standard;

— Capacité thermique standard à pression constante $C_p^\circ(T)$.

On **admet** que pour les constituants étudiés ici (gaz presque parfaits, phases condensées), on a $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ(T)$ (cf. [4] p 109)¹.

Armé de ces concepts, peut-on décrire quantitativement les effets thermiques associés aux réactions chimiques? _____

II – Effets thermiques pour une transformation isobare

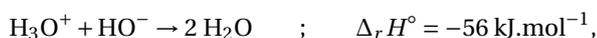
1) Transformation en réacteur isobare isotherme

[4] p 108 Relation $\Delta H = Q_p = \xi \Delta_r H^\circ$.

[3] p 300 Transformations exothermiques/endothérmiques.

Exemples (deux réactions exothermiques) :

— réaction acide/base



— combustion du méthane



Comment mesurer ces enthalpies de réaction? Il s'agit simplement de quantifier les effets thermiques observés en introduction. _____

2) Détermination d'une enthalpie de réaction par calorimétrie

[3] p 303 Enthalpie fonction d'état, on peut faire un chemin fictif. Calorimètre : évolution adiabatique. Faire petit schéma de [3] p 304 (sans la flèche continue noire).

Détermination de l'enthalpie standard de réaction $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ [1] p 129

— **Attention** dans le livre $\Delta_r H^\circ$ est défini à l'envers.

— Détermination de la valeur en eau du calorimètre (*fait en préparation, expliquer juste le principe*), utiliser la méthode de [2] p 98.

— Mesure de $\Delta_r H^\circ$.

— Manip dans grand calorimètre. Mettre 200 mL d'eau et 50 mL de HCl à 2 mol.L⁻¹, 50 mL de NaOH à la même concentration.

— Attention pour le dosage de la soude, l'acide oxalique réagit avec **deux** équivalents de HO⁻.

En fait ceci est un calcul de température de flamme, donc pas besoin d'en reparler.

Valeur tabulée pour la réaction? Quid des réactions non réalisables en calorimètre? _____

1. **Alerte subtilité** : on définit $\Delta_r H^\circ = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi}\right)_T$. Donc il faut bien que $H^\circ(T, \xi)$. Mais alors pourquoi $\Delta_r H^\circ(T)$ uniquement? On peut le dire rapidement en expliquant que "dans l'état standard les constituants sont purs, donc pas de dépendance en ξ ". Mais on voit mal comment cet argument s'applique à $\Delta_r H^\circ$ mais pas à H° ... La solution : écrire tout avec les quantités de matière. On a :

$$H(T, P, n_1, \dots, n_p) = \sum_i n_i H_{m,i} \quad ; \quad H^\circ(T, n_1, \dots, n_p) = \sum_i n_i H_{m,i}^\circ(T)$$

et on démontre à partir du potentiel chimique que $H_m \approx H_m^\circ$, donc naturellement $H \approx H^\circ$. Ce qui fait que ça marche, c'est que H dépend *linéairement* de ξ :

$$H(T, \xi) \approx \sum_i (n_i^{(0)} + \nu_i \xi) H_{m,i}^\circ(T) \quad \Rightarrow \quad \Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T)$$

III – Calcul d'enthalpie de réaction et loi de Hess

1) Enthalpie standard de formation

[3] p 291 État standard de référence (état standard du corps simple, dans l'état physique le plus stable, à cette température). *Slide* : exemples.

[4] p 115 Enthalpie standard de formation = enthalpie de la réaction :

[3] p 308

constituants dans leur ESR → espèce chimique dans l'état standard

Utiliser l'exemple de la formation de H₂O. Bien préciser que par exemple $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0$.

Loi de Hess, introduite sur la réaction acide/base (on recalcule la valeur tabulée).

Calcul de l'enthalpie de réaction préalablement étudiée expérimentalement.

2) Détermination de $\Delta_r H^\circ$ par cycle de Hess

Loi de Hess "généralisée" : on peut réaliser un cycle de Hess pour n'importe quelle suite de réactions chimiques fictives.

[4] p 117 * Exemple : enthalpie de dissociation de liaison. Définition (programme PSI). Calcul sur la synthèse de l'ammoniac ([4] Exo 4.9 p 130).

Détermination de l'enthalpie d'hydratation du carbonate de sodium [2] p 97

— Au tableau, réaction et enthalpies à calculer.

— Utiliser le petit calorimètre (sinon il faut augmenter toutes les quantités, et dissoudre plus de solide prend plus de temps).

— *En préparation*, dissolution du sel anhydre et détermination de $\Delta_r H_1^\circ$ via l'ajustement linéaire

$$\Delta\theta = -\Delta H_{\text{dissolution}}^\circ \times \frac{m_s}{\sum_i m_i C_{p,m_i}}$$

puis on passe à $\Delta_r H^\circ = M_s \times \Delta H_{\text{dissolution}}^\circ$, où M_s est en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta H_{\text{dissolution}}^\circ$ en $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$.

— Bien agiter pour assurer la dissolution du sel.

— *Devant le jury*, dissolution du sel décahydraté (prise d'un seul point), prendre 4 ou 6 g. Ce choix est plus intéressant car on montre un exemple de réaction *endothermique*.

Enthalpie standard d'hydratation via $\Delta_{\text{hydra}} H^\circ = \Delta_r H_1^\circ - \Delta_r H_2^\circ$.

On a, *in fine*, seulement fait des bilans d'énergie. Pour étudier le sens d'évolution spontané d'une réaction chimique, étudier le déplacement des équilibres, il nous faut un critère d'évolution, qui correspond à l'application du second principe de la thermodynamique à la réaction chimique. On introduit alors par exemple des entropies standards de réaction, et surtout la grandeur centrale en thermodynamique chimique : l'enthalpie libre standard.

21 Détermination de constantes d'équilibre

Niveau CPGE

Prérequis Thermochimie, réactions acide/base, thermodynamique de l'oxydoréduction

Références

- [1] *Chimie PC/PC**, Tristan Ribeyre, De Boeck (2014).
- [2] *Chimie physique expérimentale*, Bruno Fosset et al., Hermann.
- [3] *Des expériences de la famille Réd-Ox*, Danielle Cachau-Herreillat.
- [4] *Chimie Tout-en-un PCSI 4^e édition*, Dunod, 2016.
- [5] *La Chimie Expérimentale - Chimie générale*, Jean-François le Maréchal, Dunod, 2000.

Expressions de la constante d'équilibre

Définition thermochimique de la constante d'équilibre

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ(T)$$

Cette grandeur standard ne dépend **que** de la température. Remarquons que cette relation permet de déduire K° pour une réaction par combinaison linéaire d'autres réactions.

[1] p 192 On utilise $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$ et $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$ pour obtenir :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r) = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right)$$

À l'équilibre $\Delta_r G = 0$ donc

$$K^\circ = Q_{r,\text{eq}} = \prod_i a_{i,\text{eq}}^{\nu_i}$$

C'est la loi de Guldberg et Waage.

Cela trace la voie pour cette leçon :

- soit on a accès directement à $\Delta_r G^\circ$, on le mesure et on en déduit K°
- soit on utilise la loi d'action de masse, ce qui revient à mesurer des activités à l'équilibre (donc dans le cadre de la chimie des solutions, à mesurer des concentrations)

Commençons donc par de la "thermochimie pure", où on va directement déterminer $\Delta_r G^\circ$. _____

I – Application de la définition thermodynamique

Mesure de $\Delta_r G^\circ$

L'électrochimie constitue peut-être l'unique cas où on mesure directement $\Delta_r G^\circ$.

[4] p 946 Présentation de la pile Daniell. *Slide* : schéma de la pile. Réactions aux électrodes, réaction globale.

On a montré en thermodynamique de l'oxydoréduction que :

$$\Delta_r G = -2\mathcal{F}e = -2\mathcal{F}e^\circ + RT \ln(Q_r)$$

Or pour la pile Daniell (proche du début de fonctionnement), $Q_r = 1$ donc $e = e^\circ = \frac{RT \ln K^\circ}{2\mathcal{F}}$.

Force électromotrice de la pile Daniell [3] p 217

- Explication théorique.
- * Mettre quelques gouttes d'acide sulfurique dans chaque compartiment pour éviter la formation d'hydroxydes.
- Mesure de la fém, on s'attend à 1,1 V. Peut-être qu'un pH-mètre en voltmètre fonctionnerait mieux (très haute impédance) ?

L'autre méthode, et la plus accessible au fond, consiste à mesurer $Q_{r,\text{eq}}$. _____

II – Détermination par mesure de quotients réactionnels

Comment mesurer des concentrations ?

- Méthode destructive : titrage
- Méthode non destructive : application des lois de Beer-Lambert, Kohlrausch...

1) Mesure de concentration par titrage

K_s de l'acide benzoïque [2] p 106

- Pour prélever la solution saturée, mettre un papier filtre plissé au bout de la pipette jaugée.
- *Il faudrait titrer au moins une fois la solution de soude.*
- Titrage colorimétrique avec du BBT.
- *En préparation*, même titrage (à température ambiante) mais avec un suivi pH-métrique.

Si on réalise la manipulation à différentes températures :

- Si ça précipite dans la pipette (fort possible à 50 °C), la rincer avec de l'eau.
- Dans le bécher de solution à titrer, rajouter de l'eau jusqu'à ce que tout soit dissous.

2) Mesure de grandeurs reliées aux concentrations

On connaît plusieurs grandeurs directement reliées à des concentrations.

Mesure du pH Cela renseigne directement sur $[H_3O^+]$. Pour le couple acide benzoïque / ion benzoate, on a la relation :

$$pH = pK_a + \log \frac{[PhCOO^-]}{[PhCOOH]}$$

donc à la demi-équivalence du titrage, $pH = pK_a$ (méthode de détermination de pK_a déjà vue).

Détermination du pK_a de l'acide benzoïque

Sur la courbe de titrage pH-métrique (*en préparation*), repérer le pH à la demi-équivalence.
Valeur attendue : 4,2.

Conductimétrie : loi de Kohlrausch Si on a des espèces chargées en solution, leur concentration est reliée à la conductivité via la loi de Kohlrausch.

Détermination du pK_s de PbI_2 [3] p 250

- Étalonnage du conductimètre *en préparation*
- Mesure de la conductivité (avec incertitude?)

Au tableau : écriture de l'équilibre, relation $K_s = 4s^3$. Loi de Kohlrausch, relation $\sigma = 2s \left[\lambda_{\frac{1}{2}Pb^{2+}}^\circ + \lambda_{I^-}^\circ \right]$.

[3] p 104

S'il y a un problème, on peut déterminer le produit de solubilité du sulfate de plomb.

Mentionner une autre méthode possible, la spectrophotométrie (pour des espèces colorées).

III – Variation avec la température

Comme on l'a répété, $K^\circ(T)$ ne dépend **que** de la température. Cette dépendance est exprimée par la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Pluie d'or [5] p 229

- Peut-être diminuer un peu les concentrations (s'il y a trop de PbI_2 , la précipitation est parfois trop brutale au refroidissement).
- Préchauffer le tube pour que cela ne prenne pas 10 ans au décapeur?
- Pendant la manip : extrémité du tube vers le fond de la hotte.

Cette expérience met bien en évidence le fait que $K_s(T)$ augmente avec T , c'est cohérent avec $\Delta_r H^\circ = -1,7 - 2 \times 55,2 + 175,5 = 63,4 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$ pour la réaction $\text{PbI}_2(s) \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$.

Solubilité de l'acide benzoïque et température [2] p 106

— Dans l'approximation d'Ellingham,

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

— On trace donc $\ln K_s = f(1/T)$.

— Valeur du livre : $\Delta_r H^\circ \simeq 22,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Au cours de cette leçon, on a déterminé de nombreuses constantes d'équilibre (toutes celles au programme en gros) : réaction d'oxydo-réduction, constante d'acidité, produit de solubilité. Message important : elles ne dépendent que de la température.

Si ces grandeurs thermodynamiques renseignent sur l'état d'équilibre atteint, comment celui-ci est-il atteint ? En combien de temps ? Cette étude relève de la cinétique chimique. _____

22 Cinétique homogène

Niveau CPGE

Prérequis avancement d'une réaction, oxydoréduction, spectrophotométrie

Références

- [1] *Chimie tout-en-un PCSI 4^e édition*, Dunod (2016).
[2] *Chimie tout-en-un PC | PC**, Dunod (2014).
[3] *100 manipulations de chimie générale et analytique*, J. Mesplède.

Réactions rapides, réactions lentes

En tube à essai :

- $2\text{I}^-(aq) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(aq) = \text{I}_2(aq) + 2\text{SO}_4^{2-}(aq)$, réaction lente ^a
- $\text{Ag}^+(aq) + \text{I}^-(aq) = \text{AgI}(s)$, réaction rapide (mélange de nitrate d'argent et d'iodure de potassium)

a. Attention dans le couple peroxodisulfate/sulfate, le nombre d'oxydation du soufre ne varie pas (+VI), c'est le degré d'oxydation de l'oxygène qui varie : dans $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, les deux oxygènes centraux sont au degré d'oxydation -I et non -II comme les autres.

Les réactions chimiques n'ont pas toutes la même vitesse : c'est le domaine d'étude de la *cinétique chimique*.

Intérêt crucial en industrie par exemple.

Cadre d'étude : systèmes fermés, homogènes et isochores.

I – Cinétique d'une réaction chimique

1) Vitesse de réaction

Introduire tous les exemples sur la réaction entre ions iodure et peroxodisulfate.

Vitesse *volumique* de disparition des réactifs et de formation des produits :

$$v_d(\text{I}^-) = -\frac{1}{V} \frac{dn_{\text{I}^-}}{dt} = -\frac{d[\text{I}^-]}{dt} \quad ; \quad v_f(\text{I}_2) = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \quad \dots$$

On aimerait bien avoir une seule vitesse. On connaît une grandeur qui fixe toutes les quantités de matière : l'avancement.

[1] p 213 Vitesse (volumique) de réaction :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{I}^-]}{dt} = \dots = \frac{1}{2} \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

Slide : tableau d'avancement pour la réaction.

[1] p 231 Temps de demi-réaction. Exemple d'utilisation : la demi-vie pour les nucléides radioactifs (on y reviendra).

On veut suivre, donc mesurer des concentrations au cours du temps. De quelles méthode dispose-t-on?

2) Méthodes de suivi

Méthodes physiques : conductimétrie, spectrophotométrie, potentiométrie ...

Inconvénient : accès indirect à la concentration (il faut souvent un étalonnage), sensibilité à des réactions parasites influant sur le paramètre physique mesuré

Suivi spectrophotométrique de la réaction de I^- avec $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [3] p 199

- *Slide* : avec les quantités utilisées
- Lancer la manipulation, on traitera les résultats plus tard.

Méthodes chimiques : titrage destructif.

Inconvénient : il faut prélever du mélange réactionnel et "stopper" la réaction → trempe chimique (on en parlera plus tard)

Peut-on prédire la valeur de la vitesse à partir des connaissances sur la réaction? _____

II – Concentrations et vitesse de réaction

1) Notion d'ordre

Influence de la concentration

Dans des tubes à essais, utiliser une solution de peroxydisulfate de sodium à 10^{-3} mol.L $^{-1}$ et 10^{-2} mol.L $^{-1}$. Cela devrait aller deux fois plus vite dans le deuxième tube à essais.

[1] p 214

Pour certaines réactions, par exemple celle étudiée dans cette leçon, on peut écrire :

$$v = k \times [I^-]^p \times [S_2O_8^{2-}]^q$$

On dit que la réaction *admet un ordre*.

Ordres partiel, ordre global¹. * Mentionner que pour une désintégration radioactive, un seul réactif et ordre 1.

Préciser que toutes les réactions n'admettent pas d'ordre. * Avoir en tête certains exemples, comme celui donné dans [1] p 215 avec le mécanisme p 320.

Avec deux ordres partiels, on a deux "degrés de liberté". Ce n'est pas terriblement pratique, on va donc chercher à se ramener à la détermination d'un seul ordre.

2) Réduction à un ordre unique

On a l'équation différentielle :

$$-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k [I^-]^p [S_2O_8^{2-}]^q$$

On va voir deux méthodes pour ne plus avoir deux paramètres à déterminer (p et q).

Dégénérescence de l'ordre Considérons par exemple que I^- est en large excès, alors $\forall t [I^-] \approx [I^-]_0$. Ainsi :

$$-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = v \approx \underbrace{k [I^-]_0^p}_{k_{app}} \times [S_2O_8^{2-}]^q$$

On s'est ramené à la détermination de l'ordre partiel p . Cela justifie les conditions expérimentales choisies : $n_{I^-}^0 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ mol \gg $n_{S_2O_8^{2-}}^0 = 5 \cdot 10^{-6}$ mol.

Proportions stoechiométriques Méthode pour déterminer l'ordre global (*Slide*). On se ramène à :

$$v \approx \underbrace{k \times 2^p}_{k'_{app}} \times [S_2O_8^{2-}]^{p+q}$$

On s'est ramené à la détermination d'un ordre unique (dans notre expérience, l'ordre partiel par rapport aux ions peroxydisulfate). Quelles sont alors les méthodes pour déterminer cet ordre? _____

3) Détermination d'un ordre de réaction

Courbe $[S_2O_8^{2-}](t)$ [3] p 200

- Traitement Excel des résultats du suivi spectrophotométrique.
- Attention on peut avoir besoin de remplacer $[S_2O_8^{2-}]_0$ par $[I_2]_\infty$.
- Tracé de la courbe $[S_2O_8^{2-}](t)$.

Étant donné cette courbe, que peut-on faire?

1. Ordre négatif? Cela semble compliqué car plus il y a de réactifs, plus il y a de collisions a priori. Un exemple couramment cité est la conversion de l'ozone en dioxygène, $2O_3 \rightarrow 3O_2$, qui a une loi de vitesse $v = k[O_3]^2/[O_2]$ dans un excès de dioxygène. Cela dit "l'ordre négatif" est ici pour un produit...

[1] p 223 **Méthode différentielle** Première idée, on trace :

$$\ln(v) = \ln\left(-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}\right) = p \times \ln[S_2O_8^{2-}] + \ln k_{app}$$

droite de pente p . Cela nécessite d'obtenir la dérivée de la courbe → dérivée numérique ou à la main → assez imprécis.

Deuxième méthode : on suppose un certain ordre, on s'attend donc à une certaine évolution, et on vérifie que ça marche bien!

Méthode intégrale Supposons par exemple un ordre 1 pour la réaction :

$$-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app} [S_2O_8^{2-}] \Rightarrow [S_2O_8^{2-}] = [S_2O_8^{2-}]_0 e^{-k_{app}t} \Rightarrow \ln \frac{[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]_0} = -k_{app}t$$

Slide : méthode intégrale pour les ordres 0, 1 et 2.

Vérification de l'ordre 1 [3] p 201

Tracé du logarithme de la concentration en fonction du temps, on ajuste par une droite. Vérifier l'ordre 1 et estimer k_{app} (en s^{-1}).

Selon le temps en préparation : montrer les résultats pour l'ordre partiel par rapport à I^- ([3] p 202), en déduire la valeur de la constante de vitesse.

* Slide : temps de demi-réaction pour les ordres 0, 1 et 2.

III – Influence de la température

Expérience qualitative avec tube à essais chauffé

Dans un bain chaud, un tube à essai avec KI, l'autre avec peroxydisulfate. Les mélanger.

Si, par miracle, il y a plein de temps : horloge chimique. [3] p 204

[1] p 242 Loi d'Arrhénius :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Le facteur préexponentiel A traduit la fréquence des collisions (il est en fait relié à l'entropie). *Pour plus de détails, lire [1] p 275 et suivantes, puis [2] p 593 et suivantes.*

Réactions plus lentes avec le froid (sauf exceptions, [1] p 241) : principe du réfrigérateur!

[1] p 219 On a tout pour comprendre le principe de la trempe chimique : dilution + refroidissement, pour diminuer énormément v .

Outil important d'amélioration de la cinétique : la catalyse (diminution de l'énergie d'activation avec formation d'un intermédiaire réactionnel, cf. profils d'énergie réactionnelle).

23 Évolution et équilibre chimique

Niveau CPGE

Prérequis Thermochimie, grandeurs de réaction, solubilité, réactions A/B

Références

- [1] *Chimie tout-en-un PC|PC**, Dunod, 2014.
- [2] *Cours de chimie 2^e année*, Bottin, Mallet, Fournié, Dunod, 1991.
- [3] *Étude de l'équilibre entre NO₂(g) et N₂O₄(g)*, J. Jézéquel, H. Monin-Soyer, G. Dupuis, BUP n°879.
- [4] *Chimie PC|PC**, Tristan Ribeyre, De Boeck (2014).
- [5] *Chimie physique expérimentale*, Bruno Fosset et al., Hermann.
- [6] *Chimie³*, Burrows et al., De Boeck (2012).

Équilibre entre NO₂(g) et N₂O₄(g) [3]

- Préparer plusieurs bains, à 0 °C, 25 °C et 60 °C
- L'équilibre N₂O₄(g) = 2NO₂(g) a $\Delta_r H^\circ = 55.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 175.8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, donc $K^\circ(0^\circ\text{C}) = 0,04$, $K^\circ(60^\circ\text{C}) = 0,31$ et $K^\circ(60^\circ\text{C}) = 3,3$.
- On observe donc un changement de teinte normalement assez net entre le bain le plus froid et le plus chaud.
- Voir [6] p 744 pour les résultats que l'on est censé avoir.

Donner l'équation de la réaction au tableau.

On voit que la composition d'un système à l'équilibre dépend de paramètres extérieurs (ici la température par exemple). Comment caractériser l'équilibre et l'évolution vers celui-ci?

On va utiliser les outils de la thermodynamique chimique pour répondre à ces questions. _____

I – Évolution vers l'équilibre

1) Potentiel thermodynamique adapté

[1] p 13 Démonstration, pour une transformation isobare et isotherme¹ ($P = P_{\text{ext}}$, $T = T_{\text{ext}}$, de $\Delta G \leq 0 \implies$ fonction d'état adaptée = enthalpie libre.

On a trouvé la fonction d'état adaptée, maintenons rajoutons de la chimie dans l'équation.

2) Critère d'évolution

[1] p 80 On note la réaction chimique sous la forme : $\sum_i \nu_i A_i = 0$ (donner l'exemple de la réaction d'intro). On a déjà vu qu'on pouvait décrire le système par les variables (T, P, ξ) (ξ avancement), de sorte que :

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi \quad \text{avec} \quad \Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{P,T}$$

donc pour une réaction isotherme isobare $dG = \Delta_r G d\xi$.

On a donc le :

$$\boxed{\text{Critère d'évolution spontanée} \quad \Delta_r G d\xi \leq 0}$$

[2] p 54 [6] p 745 Tracé de la courbe de Gibbs *au tableau*. Noter les produits à droite, les réactifs à gauche.

Sur cette courbe, on comprend bien qu'on a :

$$\boxed{\text{Condition d'équilibre} \quad \Delta_r G = 0}$$

L'expression de $\Delta_r G$ en fonction des constituants du système va donc être cruciale pour déterminer son évolution et son état d'équilibre. _____

1. On se ramènera toujours à ce cadre. Comme indiqué dans [1] p 82, la réaction chimique est seule source d'irréversibilité, ce qui nécessite l'équilibre thermique et de pression.

3) Constante d'équilibre

Deux descriptions possibles : $G(T, P, n_i)$ ou $G(T, P, \xi)$. Comme $n_i = n_i^0 + \nu_i d\xi$, on a

$$\begin{aligned}dG &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \\ &= \Delta_r G d\xi\end{aligned}$$

D'où $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$ (ne pas le redémontrer, dire qu'il y a deux descriptions possibles du système et qu'on a déjà vu la relation entre les deux).

Comme par ailleurs (admis) $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$ (Slide : expressions pour soluté, solvant et gaz), obtenir

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$$

[1] p 88 avec $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$, et la définition $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$.

Mesure du pK_a de l'acide acétique

- Préparer devant le jury une solution à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide acétique
- Mesure du pH, on remonte à

$$K_a = \frac{x^2}{c_0 - x} \quad \text{avec} \quad x = 10^{-\text{pH}}$$

[4] p 210 Schéma d'évolution avec Q_r et K° .

Quels vont alors être les paramètres qui jouent sur la composition d'un système à l'équilibre? À l'équilibre :

$$Q_{r,\text{eq}} = \prod_i a_{i,\text{eq}}^{\nu_i} = K^\circ(T)$$

On voit donc plusieurs possibilités pour "déplacer l'équilibre" (i.e. changer les paramètres intensifs qui décrivent le système) : changer T (donc K°), ou à T fixé changer les a_i pour retomber sur le même $Q_{r,\text{eq}}$.

II – Déplacement d'équilibre

1) Effet de la température : variation de K°

$K_s(T)$ de l'acide benzoïque [5] p 106

- Pour prélever la solution saturée, mettre un papier filtre plissé au bout de la pipette jaugée.
- Titration colorimétrique avec du BBT.
- *Il faudrait titrer au moins une fois la solution de soude.*
- *En préparation*, même titrage (à température ambiante) mais avec un suivi pH-métrique.

Lorsqu'on réalise la manipulation à différentes températures :

- Si ça précipite dans la pipette (fort possible à 50°C), la rincer avec de l'eau.
- Dans le bécher de solution à titrer, rajouter de l'eau jusqu'à ce que tout soit dissous.

On trace $\ln K^\circ$ en fonction de $1/T$: droite. Pourquoi? Approximation d'Ellingham,

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

[1] p 90 En général, on a la loi de Van't Hoff (admise) :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$$

Explication de l'éclaircissement de l'expérience introductive.

Désormais, fixons T . On aura donc forcément $Q_{r,\text{eq}} = K^\circ(T)$, mais il y a plusieurs façons d'obtenir ce $Q_{r,\text{eq}}$, ce qui correspond à des variations de la composition du système.

2) Influence d'autres paramètres

— Influence de la pression

Équilibre entre $\text{NO}_2(\text{g})$ et $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ [3]

— Variation de volume à température constante, donc variation de pression. Expérience sous hotte avec feuille blanche.

— Interprétation :

— lors de la compression rapide, l'équilibre ne s'établit pas. On a gardé la même composition du mélange réactionnel, l'ensemble apparaît donc logiquement plus foncé.

— l'équilibre s'établit, on forme du N_2O_4 et il y a décoloration du gaz.

On déplace donc bel et bien l'équilibre vers la production de N_2O_4 .

— Possibilité d'utiliser à la place <https://www.youtube.com/watch?v=L6GfhqoCz8Y> (minute 1 :27)

Au tableau : Q_r pour l'équilibre $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$.

— Composition du milieu réactionnel : effet d'ions communs, pH...

Ouvrir sur la notion de variance et l'optimisation d'un procédé chimique : on peut calculer précisément le nombre de degrés de liberté sur lesquels jouer à l'équilibre.

Sur la démonstration de $dG \leq 0$

On réfèrera au livre Thermodynamique, Diu et al. par [Diu].

Les démonstrations usuelles du critère d'évolution sont globalement bonnes (hormis certains bouquins qui ont troqué la rigueur scientifique pour l'équilibrisme), mais elles cachent une profonde subtilité, que l'on pourrait résumer par : "le travail chimique". Pour rappel, quand on prend la démonstration habituelle, on écrit pour une transformation isotherme isobare :

$$dG = \delta W + \delta Q - TdS - PdV = -T\delta S_c$$

par application du second principe ($dS = \delta Q/T + \delta S_c$) et puisque $\delta W = -PdV$. En écrivant à gauche l'identité thermodynamique qui dans ce cas est simplement $dG = \Delta_r G d\xi$, on a notre critère :

$$\Delta_r G d\xi = -T\delta S_c \leq 0$$

*Mais pourquoi $\delta W = -PdV$? Pourquoi n'y aurait-il pas un autre travail, chimique ? En effet quand on regarde la différentielle de G , le terme $\mu dn = \Delta_r G d\xi$ correspond à un travail chimique... Mais si on le rajoute à droite, la démonstration tombe ! Mais pourquoi on le prendrait en compte dans l'identité thermodynamique (i.e. une évolution réversible fictive) et pas dans la transformation réelle ? Évidemment personne ne mentionne ce point, et soulignons-le dès maintenant : **la démonstration ci-dessus est juste**. Expliquons par la suite pourquoi.*

Identité thermodynamique pour G

On a, pour une transformation infinitésimale *quelconque*

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn$$

(où μdn est un raccourci pour $\sum_i \mu_i dn_i$). Cette relation se démontre à partir de

$$dU = TdS - PdV + \mu dn$$

puis on utilise $G = U - TS + PV$. On peut adopter deux points de vue :

— cette identité thermodynamique sur U constitue en fait les *définitions* de T , P et μ ([Diu] p 13).

— cette identité doit être cohérente avec le premier principe, que l'on calcule avantageusement sur une évolution *réversible*.

Les deux principes de la thermodynamique

Le premier principe donne, et c'est *toujours* vrai :

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta W_\chi$$

où l'on a isolé le travail chimique. En présence de réservoirs, respectivement de volume (pessostat) et de particules (potentiel chimiquostat) :

$$\delta W = -P_{\text{ext}}dV \quad ; \quad \delta W_{\chi} = \mu_{\text{ext}}dn$$

cf. [Diu] pp 58-64.

Le second principe s'écrit quant à lui, en présence d'un réservoir d'énergie (thermostat) :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c$$

Évolution réversible

Soit une transformation infinitésimale réelle. On considère, utilisant par là le fait que U est une fonction d'état, une évolution *réversible* fictive entre les mêmes états initiaux et finaux. Dans ce cas, *et dans ce cas seulement*, on a égalité $P = P_{\text{ext}}$, $T = T_{\text{ext}}$ et $\mu = \mu_{\text{ext}}$, d'où :

$$\delta W^{\text{rev}} = -PdV \quad ; \quad \delta W_{\chi}^{\text{rev}} = \mu dn \quad ; \quad \delta Q^{\text{rev}} = TdS$$

On peut donc écrire le premier principe, et miracle :

$$dU = \delta Q^{\text{rev}} + \delta W^{\text{rev}} + \delta W_{\chi}^{\text{rev}} = TdS - PdV + \mu dn$$

Attention, on ne peut pas identifier δW à $-PdV$, δW_{χ} à μdn , etc. ([Diu] p 76)

Démonstration propre du critère d'évolution

On peut alors reprendre la démonstration présentée au début de cette remarque, en justifiant finalement pourquoi $\delta W = -PdV$. Il faut bien comprendre que la transformation chimique considérée se fait dans un système fermé, *qui n'échange pas de particules avec l'extérieur*. Il n'y a donc pas de travail chimique reçu! On peut de manière équivalente considérer que $\mu_{\text{ext}} = 0$, ce qui prouve bien par là que l'évolution ne sera pas réversible, et c'est tout l'objet de la démonstration! Cette différence entre μ et μ_{ext} se retrouve dans un δQ , et plus précisément dans $T\delta S_c$.

Mais alors, à quoi correspondrait la transformation réversible fictive que l'on peut considérer pour "démontrer" l'identité thermodynamique?

Transformation chimique réversible

Ce titre est, en soi, un oxymore. Plus précisément, il s'agit de trouver une transformation réversible avec les mêmes états initiaux et finaux que la transformation chimique. La solution : ajouter (fictivement) des réservoirs de particules, de sorte que pour chaque espèce $\mu_i = \mu_i^{\text{ext}}$. Les transformations chimiques sont alors remplacées par des échanges réversibles de particules avec les réservoirs. Exemple :



La transformation réversible associée correspond à :

- envoyer tous les H^+ dans le réservoir
- envoyer tous les HO^- dans le réservoir
- récupérer depuis le réservoir les H_2O nécessaires

24 Diagrammes potentiel-pH (construction exclue)

Niveau CPGE

Prérequis réactions d'oxydoréduction, principe de construction d'un diagramme $E - pH$.

Références

- [1] *Chimie tout-en-un PCSI*, Dunod (2016).
- [2] *La Chimie Expérimentale - Chimie générale*, Jean-François le Maréchal, Dunod, 2000.
- [3] *L'oxydoréduction - Concepts et expériences*, Jean Sarrazin.
- [4] *Chimie 2^e année MP-MP* - PT-PT**, H-Prépa (2004).
- [5] *L'Élémentarium*, Société Chimique de France.
- [6] *Une vie de zinc*, J.-L. Vignes, BUP n°770.

Cette leçon se focalisera sur la lecture et l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.
Pour rappel, c'est simplement une échelle de E en ordonnée, un diagramme de prédominance en pH en abscisse.

I – Stabilité des espèces

1) Dismutation, médiamutation

Stabilité du diiode [3] p 128

- Ne pas considérer qu'il y a I_3^- (diagrammes simplifiés), mais en être conscient
- Faire la première expérience, interpréter sur le diagramme $E - pH$ (ChimGéné).
- Justifier la position en donnant les nombres d'oxydation à l'oral.
- Faire ensuite la seconde expérience.

[1] p 944 Définition de dismutation et médiamutation. Donner l'exemple de la dismutation de I_2 .

On a vu le domaine de stabilité "intrinsèque" d'une espèce qui peut réagir avec d'autres espèces du même élément. Mais dans un véritable milieu, on peut avoir des réactions avec d'autres éléments. Comment prévoir ces réactions? En superposant des diagrammes!

2) Superposition de diagrammes

[1] p 1025 On va utiliser le diagramme de l'iode vu précédemment ainsi que celui du fer. Sur ce deuxième exemple, diagramme de situation et identification des différentes zones. Mentionner qu'on pourrait retrouver les pentes via la formule de Nernst.

Couples Fe(III)/Fe(II) et I_2/I^- [3] p 126

Superposition des diagrammes sur ChimGéné.

1. Mélange de solution ferrique + iodure de potassium
→ *Slide* : discuter la partie acide des diagrammes, bien rappeler que verticalement c'est des échelles de E , on peut appliquer la règle du γ et tout est connu en fait
2. Ajout du toluène et agitation
→ on extrait le diiode pour agir sur l'élément fer uniquement dans la phase aqueuse
3. Ajout de NaOH le long de la paroi pour atteindre la phase aqueuse
→ formation de $Fe(OH)_2(s)$, comme attendu sur le diagramme (*Slide*)
4. On remélange tout : formation de $Fe(OH)_3(s)$
→ *Slide* : superposer la suite du diagramme de l'iode, on comprend la réaction

Si pH pas trop élevé, pas besoin de considérer IO_3^- mais en être conscient.

Ce phénomène va en réalité exister tout autour de nous, puisqu'il y a une espèce rédox particulièrement omniprésente : l'eau.

3) Quelques aspects du phénomène de corrosion

ChimGéné Superposition des diagrammes Fe et H₂O (penser à mettre une concentration de corrosion $C = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

[4] p 218 Domaines de corrosion, immunité, passivation.

Oxydation par O₂(g) pour expliquer pourquoi la rouille est rouge alors que Fe(OH)₂(s) est vert.

Utilisation de ces diagrammes, des différentes zones de stabilité, en industrie et en contrôle qualité.

II – Application au laboratoire : dosage de Winkler

1) Principe et justification

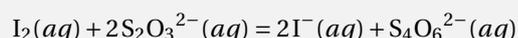
- Le dioxygène dissous dans l'eau est une mesure de la qualité de celle-ci. En grande quantité, l'eau a meilleur goût et contient moins de microorganismes. Voir [5] article "Eau".
- Difficulté du dosage : on ne peut pas faire le dosage à l'air libre car on aura dissolution de O₂(aq) et cela faussera les résultats. De plus la réaction directe avec des ions iodure est très lente. Il faut chercher des "images" de O₂ qui seront inertes chimiquement quand ça nous intéresse, et pratiques à doser en temps voulu.

2) Mise en œuvre

Présenter chaque étape en vrai puis sur slide (ou le contraire), faire des jolies flèches et tout.

Dosage de Winkler [2] p 77

1. Oxydation du manganèse par le dioxygène en milieu basique (*en préparation*).
Mn(II) en excès donc $[\text{O}_2] = [\text{Mn}(\text{OH})_3]/4$ (à écrire au tableau).
2. Passage en milieu acide, $\text{Mn}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$.
Ainsi $[\text{O}_2] = [\text{Mn}^{3+}]/4$.
3. Réduction des ions Mn³⁺ en Mn²⁺ par I⁻ en excès.
À ce stade $[\text{I}_2] = [\text{Mn}^{3+}]/2 = 2[\text{O}_2]$.
4. Dosage du diiode formé (en réalité on dose I₃⁻ puisque I⁻ est en excès, sur le diagramme on a fait le remplacement pour rester simple) par le thiosulfate :



d'où $[\text{I}_2]V_0 = C_{\text{thio}}V_{\text{eq}}/2$, et finalement

$$[\text{O}_2] = \frac{C_{\text{thio}}V_{\text{eq}}}{4V_0}$$

Dosage iodométrique, conclusion sur la qualité de l'eau du lycée Marcelin Berthelot.

III – Application industrielle : hydrométallurgie du zinc

cf. [4] p 211 et [6].

But : séparer le zinc des autres éléments, et réduire l'oxyde de zinc afin d'obtenir le métal. Le procédé s'appelle hydrométallurgie car il est réalisé en solution aqueuse. Il concerne 90 % de la production mondiale de zinc.

- On part de minerai de zinc grillé, contenant de l'oxyde de zinc ZnO et de nombreux autres oxydes.
- Quatre étapes :
 1. Dissolution acide (lixiviation) : attaque en milieu acide par $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. On a alors une solution de nombreux ions métalliques. La consommation des ions oxonium augmente le pH.
 2. Précipitation des ions fer : les minerais étant riches en fer, on se débarrasse spécialement des ions fer formés. Pour ce faire on oxyde les Fe²⁺ en Fe³⁺ puis on augmente le pH jusqu'à 5 : les ions Fe³⁺ précipitent mais pas les ions Zn²⁺ ([6] p 102).

3. Purification : on ajoute du zinc solide dans la solution et celui-ci réduit Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} ([4] p 212). On peut ensuite éliminer les dépôts et les traiter.
4. On a des ions Zn^{2+} presque purs : il reste seulement Mn^{2+} car le manganèse est plus réducteur que le zinc. Il faudrait trouver un moyen de faire la réaction d'oxydoréduction "à l'envers" pour reformer Zn...

Ouverture : uniquement des considérations thermodynamiques ici. La cinétique joue en fait un rôle parfois déterminant, comme cela sera vu dans de prochains cours (en classe supérieure). _____

25 Optimisation d'un procédé chimique

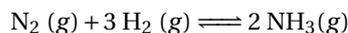
Niveau CPGE

Prérequis Thermodynamique chimique, cinétique chimique et électrochimique, équilibres de solubilité

Références

- [1] *Cours de chimie 2^e année*, Bottin, Mallet, Fournié, Dunod, 1991.
- [2] *Chimie 2^e année PC-PC**, H-Prépa, 2004.
- [3] *Chimie tout-en-un PC|PC**, Dunod, 2014.
- [4] *Données industrielles sur l'ammoniac*, Société Chimique de France, <https://www.lelementarium.fr/product/ammoniac/>
- [5] *Étude de l'équilibre entre NO₂(g) et N₂O₄(g)*, J. Jézéquel, H. Monin-Soyer, G. Dupuis, BUP n°879.
- [6] *Chimie physique expérimentale*, Bruno Fosset et al., Hermann.
- [7] *100 manipulations de chimie générale et analytique*, J. Mesplède.

-
- On se place dans la peau d'un industriel qui veut synthétiser de l'ammoniac.
 - Produit utilisé dans énormément d'engrais (**chiffres de production ?**), équation de synthèse :



- Procédé Haber-Bosch, deux prix Nobel.

"Optimiser" ne signifie pas forcément maximiser l'avancement ([1] p 291, [3] p 114). On va chercher à maximiser x_{NH_3} ou de manière équivalente le rendement, et il va falloir réfléchir un peu plus que "je mets un réactif en excès".

Comment décrire l'équilibre chimique et les paramètres qui le fixent ?

I – Équilibre chimique et variance

1) Caractérisation de l'équilibre

Un équilibre chimique est décrit par la donnée de tous les paramètres intensifs caractérisant le système.

[3] p 115 Notion de variance : $\nu = X - Y$. Calcul sur la synthèse de l'ammoniac (faire une remarque sur l'utilisation des pressions partielles / fractions molaires pour les gaz).

L'industriel va ainsi pouvoir agir sur la température, la pression et la composition du mélange réactionnel initial.

Évolution vers l'équilibre : rappel de la formule $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q}{K^\circ} \right)$. Évolution telle que $\Delta_r G d\xi \leq 0$. Petit graphe avec la flèche des Q .

À l'équilibre, Q sera fixé à $K^\circ(T)$. Que se passe-t-il si on modifie alors des paramètres intensifs ? —

2) Déplacement et rupture

Exemple de l'ammoniac : on peut modifier par exemple T (donc $K^\circ(T)$), on va arriver à un autre état d'équilibre en partant du même Q . On peut aussi modifier Q , on va revenir à K° mais la composition du système sera a priori différente. Définition de déplacement d'équilibre (même système physico-chimique après modification).

[2] p 139

Exemple de l'oxydation du fer solide par le dioxygène gazeux. Calcul de la variance $\nu = 1$. Rupture d'équilibre : on arrive à un système physico-chimique différent.

[3] p 118

- possible uniquement pour des équilibres de faible variance
- intérêt : réactions totales

On va s'intéresser au cas des déplacements d'équilibre, pour l'ammoniac par exemple où l'on veut maximiser x_{NH_3} . On a vu que l'on pouvait modifier Q ou $K^\circ(T)$. Comment le faire en pratique ? —

II – Optimisation thermodynamique

1) Modification du quotient réactionnel

Modification de la pression

Équilibre entre $\text{NO}_2(g)$ et $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ [5]

- Ballon bicol + acide nitrique dans ampoule de coulée.
 - Variation de volume à température constante, donc variation de pression. Expérience sous hotte avec feuille blanche.
 - Interprétation :
 - lors de la compression rapide, l'équilibre ne s'établit pas. On a gardé la même composition du mélange réactionnel, l'ensemble apparaît donc logiquement plus foncé.
 - l'équilibre s'établit, on forme du N_2O_4 et il y a décoloration du gaz.
- On déplace donc bel et bien l'équilibre vers la production de N_2O_4 .
- Possibilité d'utiliser à la place <https://www.youtube.com/watch?v=L6GfhqoCz8Y>

Au tableau : Q pour l'équilibre $\text{N}_2\text{O}_4(g) = 2 \text{NO}_2(g)$.

[2] p 152 *Slide* : Quotient réactionnel de la synthèse de l'ammoniac. Influence de la pression. Procédé industriel : 8 à 30 MPa.

[4]

Principe général : une augmentation de P déplace l'équilibre dans le sens de la diminution de quantité de matière de la phase gazeuse.

* Optimisation de la composition initiale du mélange réactionnel

- Cas de l'ammoniac ([1] p 291, [3] p 123)
- Possibilité, toujours pour modifier Q , d'extraire les produits du mélange réactionnel → Dean-Stark!

2) Modification de la constante d'équilibre

$K_s(T)$ de l'acide benzoïque [6] p 106

- Pour prélever la solution saturée, mettre un papier filtre plissé au bout de la pipette jaugée.
- Titrage colorimétrique avec du BBT.
- *Devant le jury*, faire la solution à température ambiante.

En préparation :

- Si ça précipite dans la pipette (fort possible à 50 °C), la rincer avec de l'eau.
- Dans le bécher de solution à titrer, rajouter de l'eau jusqu'à ce que tout soit dissous.

⇒ On retrouve la loi de Van't Hoff (dans l'approximation d'Ellingham) :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

[2] p 150 Principe de modération pour les réactions :

- exothermiques (ammoniac) : T faible
- athermiques (estérification) : pas d'influence
- endothermiques : T élevée

[1] p 290 Température d'inversion pour l'ammoniac (là où $K^\circ < 1$) : $T_{\text{inv}} = 191$ °C.

Slide : fraction en ammoniac en fonction de T pour différents P pour un mélange stoechiométrique azote-hydrogène.

Procédé Haber-Bosch : environ 400 °C. But why?! Le coupable idéal : la cinétique. D'ailleurs pour un industriel le *coût horaire* est un paramètre extrêmement important.

III – Optimisation cinétique

1) Influence de la température

Dismutation des ions thiosulfate en milieu acide [7] p 194

Devant le jury, réaction dans bécher maintenu à environ 60 °C. Faire une croix au fond (au feutre), donc ne pas prendre les béchers thermostatés.

Rappel de la loi d'Arrhénius.

Exemple de l'ammoniac.

2) Ajout d'un catalyseur

[1] p 294

Pour l'ammoniac, catalyse hétérogène sur substrat de fer solide. Augmentation de la réactivité.

[4]

Pour d'autres réactions, d'autres paramètres peuvent entrer en jeu. _____

3) * Rôle du métal en électrolyse

Synthèse de l'eau de Javel (enfin ici juste du dichlore). Rôle des surtensions et du métal choisi.

Slide : courbe $i - E$.

-
- Nombreux modes d'optimisation possibles; compromis parfois nécessaire entre cinétique et thermodynamique
 - Revenir rapidement sur l'importance du procédé Haber-Bosch.
 - *Discuter d'aspects environnementaux? Important dans la leçon, cf. programme*
 - Autres aspects de l'optimisation, la sélectivité : cinétique électrochimique (si pas traité), sélectivité en synthèse organique. On peut en effet regrouper ces deux items comme "sélectivité", au sens où on cherche à s'assurer que la bonne réaction a lieu, via le choix des électrodes, des réactifs, des étapes de protection-déprotection...
-

26 Corrosion humide des métaux

Niveau CPGE

Prérequis thermodynamique de l'oxydo-réduction, cinétique électrochimique (dont rendement faradique)

Important : c'est une leçon d'application du cours d'électrochimie, on ne va pas voir de concepts chimiques fondamentalement nouveaux.

Références

- [1] *Chimie tout-en-un MP | PT*, Bruno Fosset et al., Dunod (2014).
- [2] *Chimie³*, Andy Burrows et al., De Boeck (2012).
- [3] *Chimie MP MP* - PT PT**, Pierre Grécias, Tec & Doc (2009).
- [4] *100 manipulations de chimie générale et analytique*, J. Mesplède.
- [5] *L'oxydoréduction - Concepts et expériences*, Jean Sarrazin.
- [6] *Chimie 2^e année MP-MP*-PT-PT**, H-Prépa (2004).
- [7] *Des expériences de la famille Réd-Ox*, Danielle Cachau-Herreillat.

Corrosion : phénomène dont on a une intuition quotidienne (la "rouille"). Il est associé à la dégradation des métaux et alliages :

- coût de plusieurs dizaines de milliards d'euros par an ([1] p 256)
- on estime que 20 % de la production annuelle de fer sert à remplacer les structures corrodées ([2] p 798)

Objectif : utiliser nos connaissances en électrochimie pour comprendre le phénomène et déterminer comment s'en protéger.

I – Phénomène de corrosion

1) Définitions

[6] p 215 Définition de la corrosion¹, corrosion humide. Préciser que dans les espèces solubles importantes, il pourra y avoir le dioxygène.

[3] p 307 Deux types de corrosion : corrosion uniforme ("corrosion chimique"), corrosion différentielle ("corrosion électrochimique").

On commence par le cas simple, la corrosion uniforme, mettant en jeu un seul métal. Cependant les conclusions que l'on tire resteront vraies par la suite, on aura simplement éventuellement changé de cathode. On va coupler une étude thermodynamique (facilité de la corrosion) et cinétique (vitesse de corrosion).

2) Étude thermodynamique

Corrosion du fer en milieu acide [4] p 172

- Observation d'un "chapelet" de bulles
- * Même clou en milieu basique, il n'a pas l'air de se passer grand-chose (en réalité : passivation).

Comportement différent en fonction du pH ; on connaît un outil : le diagramme potentiel-pH.

[1] p 257 *Slide / ChimGéné* : diagramme E -pH du fer. Préciser la concentration de tracé² $c_{\text{tra}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$!
[3] p 310 Équations rédox correspondant aux deux phases de l'expérience. Domaines de corrosion, immunité et passivité. Préciser que ce nom est mal choisi pour le fer puisque la couche de rouille formée est *poreuse*, donc non protectrice. C'est différent pour le zinc.

1. Si on veut être rigoureux, et comme on le verra sur les diagrammes E -pH, la corrosion d'un métal est l'oxydation de cet élément à l'état d'ion métallique ([3] p 306).

2. Cette valeur est définie comme le "seuil de corrosion". On considère que les espèces ioniques sont détectables à partir de cette valeur.

Exemple de passivation : formation de vert-de-gris¹ sur le toit de l'Opéra Garnier.

Remarque importante pour la corrosion uniforme : pas de circulation d'électrons dans la pièce métallique.

ChimGéné : diagramme E-pH du zinc (ou du plomb). Pourtant, en réalité il ne se corrode pas... Blocage cinétique!

3) Étude cinétique

[1] p 259 *Au tableau* : courbe $i-E$ du fer dans l'eau. Notion de potentiel mixte, courant de corrosion. **Valeurs typiques?**

[3] p 300

Slide : possibilité de blocage cinétique, exemple du plomb → plutôt faire le zinc ([3] p 300).

En pratique, on n'a pas souvent de la corrosion uniforme, qui impose la présence d'une surface parfaitement homogène. Inhomogénéités → courants = circulation d'électrons entre différentes zones.

II – Corrosion différentielle

1) Introduction. Définitions

Zones d'écaillage d'un clou [5] p 290

- Identifier les zones bleues (formation de Fe^{2+}) et les zones roses (réduction de l'eau ou du dioxygène, formation de HO^-)
- Explication dans [6] p 219
- Interprétation : zones mécaniquement "malmenées", déstructurées cristallographiquement ce qui réduit la couche d'oxyde passivant protectrice.

[6] p 219 Réaction *électrochimique*, ce n'est plus une attaque uniforme (réduction et oxydations à des endroits différents). Formation de *micropiles* locales.

C'est pour cela que l'eau de mer aggrave la corrosion (bonne circulation d'espèces chargées) : ici on a créé une "eau de mer" artificielle avec NaCl.

On a vu un premier exemple de corrosion différentielle, due à l'hétérogénéité de l'état de surface. Dans la suite on va voir deux exemples particulièrement importants : la présence de deux métaux, ou une hétérogénéité de concentration en dioxygène.

2) Corrosion galvanique

[1] p 259 Hétérogénéité : présence de deux métaux différents en contact.

Slides : courbes courant-potentiel pour fer-cuivre puis fer-zinc. Potentiel mixte.

* Mentionner l'exemple de la statue de la Liberté (plutôt de la corrosion sèche, ne pas trop s'étendre).

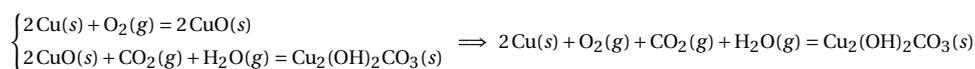
Le métal le plus électropositif se corrode. On voit déjà apparaître une méthode de protection : si on met du zinc avec le fer, c'est le zinc qui va se corroder au lieu du fer...

3) Corrosion par aération différentielle

Aération différentielle [5] p 291

[6] p 219 Réduction du dioxygène dans la zone à forte teneur en O_2 , zone anodique là où cette concentration est la plus faible.

1. Équation de réaction :



Slide : transferts d'électrons et réactions¹.

Forme de corrosion complexe à détecter et éviter car ce sont les zones les moins aérées qui sont touchées!

On a compris quelle était l'origine de la corrosion, phénomène qui peut s'avérer être un véritable fléau industriel. Comment s'en protéger? _____

III – Protection contre la corrosion

1) Protection par revêtement

C'est l'idée la plus simple : on veut empêcher la corrosion du métal, autant le recouvrir d'une couche protectrice.

- Revêtement qui ne s'oxyde pas, comme une pellicule de peinture ou certains polymères (téflon pour la Statue de la Liberté).
- On passive un métal en le portant à un potentiel suffisamment élevé (ex : anodisation de l'aluminium, très utilisée dans le bâtiment).
- Un autre métal qui va se passiver efficacement : formation d'une couche d'oxyde protecteur.

[3] p 319 Métal plus ou moins électropositif? → il faut un métal recouvrant plus électropositif, comme le zinc. Présenter ce qu'il se passe s'il y a une fissure. *Slide* : remonter la courbe $i - E$ du fer/zinc.

[6] p 222 Galvanisation, électrozingage (plus réalisable en laboratoire).

Électrolyse d'une solution de sulfate de zinc [7] p 232

- Attention au sens de branchement!
- Calcul du rendement faradique, sur une plaque de préparation?

Si on veut protéger la coque d'un bateau, il va être compliqué de la recouvrir intégralement de zinc... Mais on a vu précédemment que s'il y avait une fissure, on formait une micropile qui allait consommer le zinc tout en préservant le fer. On peut faire une "macropile"! _____

2) Anode sacrificielle

Slide : protection de bateaux par anode sacrificielle.

Avantage : simplicité à mettre en œuvre. Inconvénient : il faut remplacer l'anode de zinc. On estime à près de 40 % la part de production industrielle française de zinc destinée à la lutte contre la corrosion.

Corrosion : phénomène qui apparaît dès qu'il y a des "gradients" (de potentiel, de concentration, d'état de surface)... On peut lutter contre mais il reste inévitable.

[3] p 321 Ouverture : autres méthodes de protection, comme la protection cathodique par courant imposé (point de fonctionnement dans le domaine d'immunité, utilisé pour des plateformes métalliques, canalisations...).

1. Comment interpréter ce phénomène? Deux explications possibles :

1. *Différence de passivation* : dans la zone riche en dioxygène, celui-ci est beaucoup réduit ce qui augmente localement le pH. Il y a donc une relative passivation du métal par rapport aux zones moins aérées, qui vont ainsi être le lieu de l'oxydation du métal.
2. *Pile de concentration* : potentiel différent dû à la différence de concentration en O_2 . Afin de tendre vers un équilibre global, consommation du dioxygène là où il y en a beaucoup (diminution du potentiel) et oxydation du fer dans la zone peu aérée (augmentation du potentiel).

27 Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique

Niveau CPGE 2^{ème} année (MP)

Prérequis Réactions d'oxydoréduction, potentiels de Nernst, courbes courant-potentiel, thermodynamique chimique

Références

- [1] *Des expériences de la famille Réd-Ox*, Danielle Cachau-Herreillat.
- [2] *Chimie tout-en-un PCSI 4^e édition*, Dunod (2016).
- [3] *Chimie tout-en-un PC | PC* 3^e édition*, Dunod (2017).
- [4] *Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques*, Didier Devilliers et Éric Mahé, L'actualité chimique n°262 (janvier 2003) [\[Lien\]](#).
- [5] *Chimie PC/PC**, Tristan Ribeyre, De Boeck.
- [6] *Les accumulateurs lithium-ion*, Michel Broussely, L'actualité chimique n°356-357 (octobre-novembre 2011) [\[Lien\]](#).
- [7] *Chimie tout-en-un MP | PT 4^e édition*, Bruno Fosset et al., Dunod (2017).
- [8] *Chimie PSI PSI**, Pierre Gréacias, Tec & Doc (2009).

L'utilisation efficace et intensive des énergies renouvelables à faible empreinte CO₂ est largement limitée par leur intermittence, faisant de leur stockage un défi sociétal majeur. Pour cette raison, les systèmes de stockage électrochimiques vont jouer un rôle prépondérant. Quels sont donc les outils qu'apportent la chimie pour stocker et convertir l'énergie?

Exemple caractéristique : les batteries de téléphone, ou les batteries de voiture (dispositifs plus justement appelés accumulateurs). Dispositifs qui permettent de convertir de l'énergie chimique en électricité (piles), mais que l'on peut recharger (par électrolyse).

I – Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : piles

1) Principe d'une pile

[2] p 946

- Présentation de la pile Daniell :
- Échelle de potentiels de Nernst, réaction thermodynamiquement favorisée
 - Écriture symbolique de la pile
 - Anode, cathode

Force électromotrice de la pile Daniell [1] et [2] p???

- Mettre une ou deux gouttes d'acide sulfurique dans chaque compartiment pour éviter la formation d'hydroxydes.
- Mesurer la tension en circuit ouvert, comparer à la valeur attendue.

2) Approche thermodynamique

~ [3] p 314

Lien entre $\Delta_r G$ et $W_{\text{él}}$:

- Identité thermodynamique $dG = -SdT + VdP + \Delta_r Gd\xi = \Delta_r Gd\xi$ pour une transformation isotherme et isobare.
- Application du premier principe¹ :

$$\begin{aligned}dG &= -PdV + \delta Q + \delta W_{\text{él}} - TdS + PdV \\ &= \delta W_{\text{él}} - T\delta S_c \\ &= edq - T\delta S_c\end{aligned}$$

1. Le fait que $\delta W = edq$ n'est pas du tout évident. Il faut considérer le système **fermé** constitué des deux électrodes + électrolyte + charge dq qui

- est absorbée à la cathode entre ξ et $\xi + d\xi$
- est émise à l'anode entre ξ et $\xi + d\xi$

(Ce sont des électrons différents qui sont absorbés et émis, mais on assure ainsi que le système global est fermé) Le travail reçu correspond à l'opposé de la variation d'énergie potentielle (on fait donc passer dq de la cathode à l'anode) :

$$\delta W_{\text{él}} = -(dqE_- - dqE_+) = edq$$

D'où la relation $\Delta_r G d\xi < edq = -n\mathcal{F}ed\xi$. Si on considère des piles en évolution **réversible**, donc à courant nul, $\Delta_r G = -n\mathcal{F}e$.

- À l'équilibre $\Delta_r G = 0$ donc $e = 0$ et la pile ne débite plus.
- On a de même $\Delta_r G^\circ = -n\mathcal{F}e^\circ = -RT \ln K^\circ$: on a une dérivation thermodynamique rigoureuse de la tambouille de première année qui revenait à égaliser les potentiels E et appliquer Nernst.

[2] p 952 Ainsi à l'équilibre $e = 0$, la pile a fini de débiter. Notion de capacité¹ en Ah. **Calcul** pour la pile Daniell.

* Densité d'énergie massique?

C'est bien joli la pile, mais le fonctionnement que l'on vient de décrire ne prend pas bien en compte le débit de charges = circulation d'un courant. Cela implique une vitesse de la réaction électrochimique, donc une approche cinétique.

3) Approche cinétique

Au tableau : courbes intensité-potential pour la Pile Daniell. Influence des surtensions : $\Delta U_{\text{cin}} < e_{\text{thermo}}$ (préciser qu'il peut y avoir ou non des surtensions de seuil).

[3] p 339

[4] éq. (10)

[5] p 329

Mais comme tout générateur réel : résistance interne r ! Formule finale :

$$\Delta U = \underbrace{(E_+ - E_-)}_{\text{thermodynamique}} - \underbrace{(\eta_a(i) - \eta_c(i))}_{\text{cinétique}} - \underbrace{ri}_{\text{ohmique}}$$

Au tableau : représenter toutes ces contributions sur l'exemple de la pile Daniell.

Résistance interne de la pile Daniell [1], [2] p???

- Reprendre des points *juste avant* l'entrée du jury, pour limiter au maximum les problèmes de pont salin qui bouge et compagnie.
- Si fail, prendre rapidement trois quatre points et faire une droite.
- *Remarque* : on mesure sans doute en partie la "résistance de polarisation" (correspondant à la linéarisation de η_a et η_c autour de $i \approx 0$, cf. commentaire de la LC29), mais elle doit être négligeable devant r ...

En contrôlant le courant généré par une réaction d'oxydoréduction *spontanée*, on fabrique une pile de force électromotrice imposée par des considérations thermodynamiques mais aussi cinétiques. Si à l'inverse on impose une tension au système, on va pouvoir forcer des réactions non spontanées. ...

II – Conversion d'énergie électrique en énergie chimique : les électrolyseurs

Remarque : je pense que dans le cadre de la conversion d'énergie, il faut vraiment se laisser du temps pour les accumulateurs. En effet l'électrolyse correspond à une conversion en énergie "chimique", mais cela n'est utile (dans cette leçon) que si on peut la reconvertir en énergie électrique par la suite...

1) Principe de l'électrolyseur

[3] p 339 Approche avec une courbe intensité-potential (*Slide*), exemple de l'électrolyse de l'eau.

Électrolyse de l'eau

- Soit "papillon bleu" [1]
- ou <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/electrolyse-de-leau-796>

[8] p 271 Tension à appliquer, dire qu'on suit le même raisonnement que précédemment (le montrer en parallèle sur la *slide*) :

- Thermodynamique : $\Delta E_{\text{th}} = E_+ - E_-$ (potentiels d'équilibre de Nernst). C'est la *tension seuil*.
- Cinétique : $\Delta U'_{\text{cin}} = +\eta_a - \eta_c$
- Chute ohmique $\Delta U'_{\Omega} = +ri$

[4] éq. (9) d'où l'expression finale :

[5] p 333

$$\Delta U' = \underbrace{(E_+ - E_-)}_{\text{thermodynamique}} + \underbrace{(\eta_a(i) - \eta_c(i))}_{\text{cinétique}} + \underbrace{ri}_{\text{ohmique}}$$

1. Préciser que cette unité correspond à l'utilisation quotidienne, mais c'est bel et bien une charge.

[4] p 38 * Importance de la production de dihydrogène, notamment pour les piles à combustible.

2) Applications de l'électrolyse

[4] p 38 Mentionner divers exemples : hydrométallurgie (électroraffinage du cuivre par exemple), électro-synthèse (procédé chlore-soude).

[3] p 346 Présentation rapide du procédé chlore-soude (ou synthèse de l'eau de Javel, tout dépend de la séparation chlore/soude ou non). *Slide* : courbes $i - E$

— Aspect thermodynamique : on s'attend à l'électrolyse de l'eau.

— Importance des aspects cinétiques : production de dichlore à l'anode. À la cathode, production de dihydrogène ou d'un amalgame sodium/mercure selon le procédé.

Problème de la pile Daniell par exemple : on ne peut pas le recharger avec une électrolyse (on ferait l'électrolyse de l'eau). **À vérifier sur une courbe $i-E$, pas clair.** Pour avoir des systèmes qui convertissent alternativement énergie chimique en énergie électrique et vice-versa, il faut choisir des couples particuliers, et adaptés aux usages. Étudions donc désormais les *accumulateurs*.

III – Les accumulateurs

Pour toute cette partie, regarder l'activité documentaire de [7] p 279.

[6] Différents objectifs en mode générateur d'électricité :

— une grande *puissance* (et une grande capacité). On veut ainsi une grande $fém \Rightarrow$ recherche de matériaux très réducteurs. Problèmes avec le domaine d'inertie électrochimique de l'eau (qui limite grosso modo $\Delta E < 1,3V$, cf. [4] p 37), il faudra des solvants non aqueux.

— tout aussi important que la valeur de l'énergie est la *densité d'énergie* (massique ou volumique) \Rightarrow matériaux les plus légers possibles. Accumulateur au plomb pas ouf. . .

On regarde la classification périodique : un candidat idéal, léger et très réducteur est le lithium. Mais à tout cela il faut rajouter la possibilité de renverser la réaction électrochimique. Problème du lithium métal : lors de l'électrolyse, formation de dendrites qui occasionnent des courts-circuits, on ne peut donc faire qu'une pile bouton simple.

[4] p 37 Solution : accumulateur lithium-ion, utilisation dans les batteries de téléphone. *Slide* : présentation de Li-ion.

[6]

Enjeu très important de développer des accumulateurs efficaces : technologies toujours plus avancées, par exemple Na-ion.

28 Solubilité

Niveau CPGE

Prérequis équilibre chimique, réactions acide/base, thermochimie (grandeurs standard de réaction, loi de Van't Hoff)

Références

- [1] *Chimie tout-en-un MPSI-PTSI 3^e édition*, Bruno Fosset et al., Dunod (2016).
- [2] *Chimie tout-en-un PC | PC* 3^e édition*, Bruno Fosset et al., Dunod (2017).
- [3] *Chimie³*, Andy Burrows et al., De Boeck (2012).
- [4] *La Chimie Expérimentale - Chimie générale*, Jean-François le Maréchal, Dunod, 2000.
- [5] *100 manipulations de chimie générale et analytique*, J. Mesplède.
- [6] *Chimie physique expérimentale*, Bruno Fosset et al., Hermann.
- [7] *Chimie MPSI*, Tec & Doc (2013).

Dissolution de NaCl (ou acide benzoïque ou PbI_2) dans l'eau

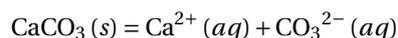
- Montrer la limite de solubilité. Préparer une solution saturée témoin agitée depuis longtemps pour parer la remarque "si ça se trouve vous avez pas agité assez longtemps".
- Première définition semi-quantitative de la solubilité : quantité de solide que l'on peut dissoudre dans une solution.

Slide : coquilles d'animaux marins et coraux. Ce sont des solides dans l'eau, donc processus de dissolution. Matériau principal : $CaCO_3(s)$, que l'on va étudier dans cette leçon.

I – Solubilité en solution aqueuse

1) Équilibre de dissolution

- [1] p 467 On constate l'existence d'un équilibre : coexistence de solide et d'ions. Plusieurs phases impliquées → *équilibre hétérogène*.
- [3] p 749 Description par une constante d'équilibre : K_s



$$K_s = \frac{[Ca^{2+}]_{eq}[CO_3^{2-}]_{eq}}{(c^\circ)^2}$$

Valeurs : $K_s^{calcite} = 3,35 \cdot 10^{-9}$ et $K_s^{aragonite} = 4,82 \cdot 10^{-9}$ (c'est la forme aragonite qui compose les coraux étant donné les conditions de pression). On définit de même le pK_s .

Slide : exemples d'équilibres de NaCl et de l'acide benzoïque $PhCOOH$ (+ K_s associés).

Grosse différence avec d'autres équilibres vus précédemment : l'équilibre n'a lieu que si le solide est *effectivement présent*. On arrive donc à une condition d'existence du solide (et non de prédominance).

2) Condition d'existence

- [1] p 469 On a bien vu qu'en ajoutant NaCl dans l'eau, au départ il y avait dissolution intégrale = pas d'équilibre.
- [1] p 470 Méthode : on suppose que l'on introduit les ions en solution. Quotient réactionnel initial $Q_0 = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$. Si $Q_0 < K_s$, Q veut augmenter mais ne peut pas (pas de solide!) \implies Équilibre non réalisé. Cas $Q_0 = K_s$ (équilibre, solution saturée) et $Q_0 > K_s$ (précipitation jusqu'à atteindre l'équilibre).
- [1] p 470 Diagramme d'existence : remplacer Ag^+ par Ca^{2+} et I^- par CO_3^{2-} .

Armé de ces concepts, peut-on définir proprement la solubilité d'une espèce dans une solution aqueuse¹ ?

1. Dans le cadre du programme, on se restreint aux solutions aqueuses, mais les définitions s'adaptent directement en remplaçant (aq) par (sol).

3) Solubilité d'une espèce

[3] p 750 Définition de la solubilité.

[1] 471 Calculs pour CaCO_3 ($K_s = s^2$) et l'acide benzoïque ($K_s = s$). \implies Faire bien la différence entre solubilité (grandeur mesurable, qui dépend de la composition du système) et produit de solubilité (grandeur thermodynamique dépendant uniquement de T).

Détermination de s pour obtenir K_s de l'acide benzoïque [6] p 106

- Le faire uniquement à température ambiante.
- Pour prélever la solution saturée, mettre un papier filtre plissé au bout de la pipette jaugée.
- Titration colorimétrique avec du BBT.
- Mentionner que pour des espèces chargées, on pourrait aussi accéder à la concentration en mesurant la conductivité (pensée pour ce bon vieux PbI_2).

Comment influencer sur la solubilité? Elle est contrôlée par K_s (qui ne dépend que de T), mais dépend aussi des conditions dans la solution. Voyons quelques exemples (non exhaustifs¹).

II – Facteurs d'influence

1) Température

[2] p 127 Rappel de la loi de Van't Hoff. Pour $\text{CaCO}_3(s)$, on a $\Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3(s)) = -1207,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{Ca}^{2+}(aq)) = -543,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_3^{2-}(aq)) = -675,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. D'où :

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{CaCO}_3(s)) = -10,43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Le calcaire est donc plus soluble à froid (d'où l'invasion dans les bouilloires et douches)! On pourrait donc penser que le réchauffement des océans est une bonne chose pour les coraux, mais attention c'est bien plus compliqué car il s'agit d'organismes vivants (dont le métabolisme peut dépendre de T).

En général la solubilité *augmente* avec la température² (calcaire = cas particulier).

Expérience de la pluie d'or [4] p 229

Avoir le tube à essais déjà assez chaud, pour que cela aille vite au décapeur thermique. *Attention* : diriger l'extrémité du tube vers le fond de la hotte!

Pendant le chauffage, expliquer "thermodynamiquement" ce qu'il se passe.

* Principe de la recristallisation (déjà vue au lycée).

Ce premier facteur était purement thermodynamique. Cependant la solubilité dépend de la solution. En effet, imaginons (comme pour CaCO_3) qu'un des ions soit une espèce acido-basique. Les équilibres acido-basiques vont donc intervenir, et éventuellement déplacer l'équilibre de solubilité. ...

1. On ne détaille pas l'effet d'ions communs, et il existe d'autres facteurs d'influence comme la complexation.
2. Ici on réalise l'expérience après la théorie. C'est justifié selon moi car on ne découvre pas un nouveau concept (le fait que $K^\circ(T)$ est un acquis du cours de thermochimie, le "redécouvrir" serait presque risible).

2) Influence du pH

Solubilité de l'acide benzoïque en fonction de pH [5] p 187

- Faire l'expérience : on relève le pH initial, ajout de soude. *Observation* : la solution n'est plus saturée! On rajoute du solide pour saturer, mesure du pH.
- *Au tableau* : calculs et explication du protocole.
 1. On a $s = [PhCOOH] + [PhCOO^-]$, et $[PhCOOH] = K_s c^0$, d'où

$$s = K_s \left(1 + \frac{K_a}{h} \right) c^0$$

2. Mesure à $pH \ll pK_a$, on obtient $s = c_0 = K_s c^0$.
3. Mesure après ajout de soude, on évalue s via la formule. On a bien observé que la solubilité augmentait avec le pH (puisque la solution n'était plus saturée).

Slides :

- [1] p 480 — Calcul de $s = f(pH)$ pour $CaCO_3$.
- [3] p 742 — Lien avec l'acidification des océans par dissolution de CO_2 . Courbe de pH des océans. L'équilibre de solubilité important (océan = zone où HCO_3^- domine) est donc :



- Taux de croissance des coraux en fonction du pH.
Mentionner d'autres facteurs d'influence, comme l'effet d'ions communs (s'il y a déjà des Cl^- en solution, $NaCl$ va moins bien se dissoudre). *Ce serait étudié en exercice...*

Les ions en solution peuvent donc précipiter s'ils trouvent de bons partenaires et sont dans les bonnes conditions. Cela ouvre la voie à des applications industrielles très intéressantes : on peut séparer des ions métalliques en les faisant précipiter sélectivement, ce qui s'utilise par exemple pour le traitement des eaux usées.

III – * Application : traitement des eaux usées

Voir [6] p 437 et les liens suivants : [\[Lien anions\]](#) et [\[Lien métaux\]](#).

- Caractéristiques d'une eau : température, teneur en cations Ca^{2+} et Mg^{2+} (dont les sels sont peu solubles), pH...
- Définition du degré français. On considère m'eau douce en dessous de 20 °f, et trop dure au-dessus de 35 °f. Valeur typique à Saint-Maur : 25 °f (sur le site de ARS).
- On se débarrasse des métaux par précipitation en modifiant le pH, typiquement $Pb^{2+} (aq) + 2HO^- (aq) = Pb(OH)_2 (s)$
- On se débarrasse des sulfates en ajoutant de la chaux (CaO , fournissant des ions Ca^{2+}) : $SO_4^{2-} (aq) + Ca^{2+} (aq) = CaSO_4 (s)$

Ouverture : application en analyse chimique → titrages par précipitation.

29 Cinétique électrochimique

Niveau CPGE

Prérequis Thermo de l'oxydoréduction, cinétique chimique, piles, électrolyse, accumulateur, dosages

Références

- [1] *Cours de chimie 2^e année*, Bottin, Mallet, Fournié, Dunod, 1991.
- [2] *Des expériences de la famille Rédox*, Danielle Cachau-Herreillat.
- [3] *Chimie 2^e année MP-MP* - PT-PT**, H-Prépa (2004).
- [4] *Chimie tout-en-un PC | PC**, Dunod (2014).
- [5] *Chimie PC PC**, Ribeyre, De Boeck (2014).

On a décrit la thermodynamique des réactions d'oxydoréduction : réactions thermodynamiquement favorisées ou non.

Clou en fer et acide sulfurique

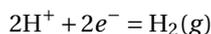
- Avoir une Flexcam pour y voir quelque chose.
- Acide sulfurique (1 mol/L) sur le clou, il ne se passe rien. Fil de platine au contact : bulles.
- Mettre du ferricyanure de potassium pour visualiser la présence de Fe^{2+} ?
- *Slide* : schéma de l'expérience et échelle de E° .

Cette expérience montre que tout ne se résume pas à la thermodynamique. On va décrire la cinétique des réactions d'oxydoréduction, donc le mouvement des électrons, i.e. le *courant*. _____

I – Vitesse de réaction électrochimique

1) Définition

Attention, ici on ne prend pas de vitesse surfacique et on choisit un certain sens pour l'équation.



Vitesse de réaction $v = \frac{d\xi}{dt}$. Sur l'exemple :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

Or :

$$i = \frac{dq}{dt} = \frac{d(-n_{e^-} \times \mathcal{N}_A \times e)}{dt} = -2\mathcal{F}v$$

[5] p 304 Plus généralement $i = -n\mathcal{F}v$ pour n électrons échangés.

[4] p 312 Conventions de signe pour l'intensité : ici on a $i > 0$ si $v < 0$ donc si une *oxydation* a lieu à l'électrode, c'est la convention choisie¹.

Facteurs cinétiques : concentration, température, surface (ça c'est nouveau)... et potentiel!

Lors d'une réaction d'oxydo-réduction, le couple oxydant/réducteur va évoluer, ce qui va entraîner une évolution du potentiel E : on arrive naturellement au tracé de "courbes $i - E$ ". _____

2) Tracé de courbes courant-potentiel

Tracé de $i(E)$ ou $j(E)$ (densité surfacique de courant) pour un couple donné sur une électrode donnée.

Montage à trois électrodes : on veut une différence de potentiel (donc nécessité d'une électrode de référence), mais on ne veut pas qu'un courant traverse cette référence → contre-électrode. *Slide*. Mise en œuvre pratique : potentiostat.

[5] p 310

[4] p 314

1. On pourrait parler de i_c et i_a , mais ça me perturbe plus qu'autre chose puisqu'au fond à une électrode, c'est soit une oxydation soit une réduction.

Courbe intensité-potentiel pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [2]

Montrer la courbe (système automatisé) en balayant les valeurs de potentiel d'intérêt. En préparation, prise précise de points : on a une courbe que l'on peut discuter, et où l'on a indiqué les oxydations et réductions.

Bien préciser que l'on mesure par rapport à l'ECS!

Commentaires :

- [4] p 314 — Tracer l'allure de la courbe *au tableau*.
- [5] p 317 — Définition de la surtension $\eta = E - E_{\text{eq}}$ où $E_{\text{eq}} = E(i = 0)$.
- $E_{\text{eq}} = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ car concentrations égales.
- Quantitativement : $E_{\text{eq}}^{\text{exp}} = 0,437 \pm 0,005$ mV, à comparer à $E_{\text{th}}^0 = 0,68 - 0,244 = 0,436$ mV

On distingue plusieurs "zones" sur cette courbe : quels sont les phénomènes en jeu? _____

Synthèse de l'eau de Javel

Lancer la synthèse (sous hotte). Contrôler en parallèle de la leçon que l'intensité est bien constante, l'ajuster le cas échéant.

II – Allure des courbes $i = f(E)$

Slide : systèmes rapides, systèmes lents. Des paliers. Comment expliquer? Il faut pour cela regarder le détail de la réaction électrochimique.

1) Systèmes rapides, systèmes lents

[4] p 316 Cinétique du transfert de l'électron à la surface ("transfert de charge"). Comme toute réaction chimique, il y a une certaine vitesse de réaction de capture ou libération d'électron.

Pour le couple du fer étudié sur électrode de platine : courant notable si $\eta \neq 0 \rightarrow$ on parle de *système rapide*.

Si le processus de transfert d'électron est compliqué, il faut une grande différence $E - E_{\text{eq}}$ pour avoir un courant notable : surtensions "seuil" anodiques et cathodiques. Bien faire comprendre que la réaction est très lente (donc courant très faible), et c'est quand on force ΔE qu'on arrive à vraiment lancer la réaction.

[3] p 199 Important : c'est le **système {couple rédox-électrode}** qui est lent ou rapide¹. *Slide* : valeurs de surtension seuil pour H^+/H_2 en fonction de l'électrode (bien dire que ce sont des ODG, cela dépend fortement de l'état de surface de l'électrode!).

On a expliqué la zone $i \approx 0$. Reste à expliquer ces "plateaux" que l'on a vus par exemple dans le couple du fer.

Slide : étapes d'une réaction électrochimique ([5] p 306). Ces plateaux ont leur origine dans le fait que la réaction a lieu *sur* l'électrode : il faut donc amener les réactifs jusque là (ce qui est différent de la cinétique homogène)! _____

2) Limitation par transfert de matière

Il y a différents types de transfert de matière ([3] p 200, [4] p 316, [5] p 307). Au voisinage de l'électrode c'est la *diffusion* qui joue.

[4] p 316 Courant limite de diffusion. Donner la formule, par exemple pour la vague d'oxydation :

[5] p 315

$$i_{la} \propto n\mathcal{F}AC_{\text{Réd}}$$

De même $i_{lc} \propto n\mathcal{F}AC_{\text{Ox}}$. Cela explique pourquoi dans l'expérience, les paliers avaient la même hauteur (mêmes concentrations).

Cas particuliers :

- électrode métallique participant au couple
- solvant

1. Concernant le couple, on peut qualitativement dire que si l'oxydant et le réducteur sont très proches structurellement (ex : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) le couple sera plutôt rapide, contrairement à l'eau par exemple (O_2 devient H_2O) + changement de phase.

Que se passe-t-il si plusieurs espèces Rédox sont présentes (ce qui est toujours le cas dans une solution aqueuse d'ailleurs)? Le courant mesuré sera la somme des contributions dues à chacune des réactions électrochimiques qui peuvent se dérouler. _____

3) Cas de plusieurs espèces électroactives

[4] p 328 Domaine d'inertie électrochimique du solvant. *Au tableau* : murs du solvant, avec les réactions
[5] p 323 écrites.

Potentiels standards 1,23 V et 0,00 V (à pH=0), mais possibles surtensions. *Slide* : surtensions selon l'électrode.

Une espèce est électroactive dans l'eau si sa vague d'oxydation ou de réduction est comprise entre les courbes courant-potentiel relatives aux deux couples de l'eau (mur du solvant).

* *Slide* : allure d'une courbe courant-potentiel avec plusieurs espèces ([5] p 321).

Le choix des électrodes est ainsi déterminant, puisque par exemple une vague d'oxydation peut passer en dehors du mur du solvant selon le métal utilisé. C'est ainsi que la cinétique permet d'aller "au-delà" de la thermodynamique (ou c'est parfois le contraire, blocages cinétiques). Appliquons donc les courbes courant-potentiel à des situations concrètes. _____

III – Applications

1) Électrolyse

[3] p 203 Définition d'une électrolyse.

[5] p 330 Montrer la courbe i-E issue de [2] p 264, expliquer comment la lire. On réalise une électrolyse, donc
[5] p 333 on doit imposer $U > \Delta E$ à cause de la cinétique (et en plus, chute ohmique).

Expliquer que $i_a = -i_c$ et le E sur la courbe. Attention, il s'agit des courants dans les deux électrodes et non des courants anodique et cathodique dans une électrode.

Synthèse de l'eau de Javel [2] p 264 et p 292

- Arrêter la synthèse, mesurer la durée.
- *Slide* : montage avec demi-équations. * Échelle des potentiels standards (pour montrer l'impossibilité thermodynamique).
- *Au tableau* : équation globale + dismutation du dichlore
- *Slide* : courbe i-E, explication de pourquoi c'est possible
- *Slide* pour expliquer le titrage iodométrique
- Titrage iodométrique ([2] p 292), calcul du rendement.

Données sur les procédés industriels dans [1] p 231.

Les considérations cinétiques ont permis d'expliquer une réaction forcée. Quid de la réaction introductive, qui était spontanée? _____

2) Retour sur l'expérience introductive

[4] p 326 Tracer la courbe $i - E$ de Fe^{2+}/Fe , superposer celle de H^+/H_2 sur Fe et Pt. S'inspirer de [3] p 203.
Définition du potentiel mixte.

Importance des considérations cinétiques pour comprendre les réactions d'oxydoréduction, et notamment toutes les applications industrielles (fiches surtensions, parfois bien utiles cependant!).

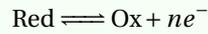
Ouverture : corrosion des métaux, dont on a esquissé l'étude ici. Sujet où la thermodynamique et la cinétique se mêlent fort élégamment. _____

Expression théorique de $i = f(E)$

La description théorique des courbes courant-potentiel repose sur l'équation de Butler-Volmer (cf. page Wikipédia en) :

$$j = j_a + j_c = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a n \mathcal{F}}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c n \mathcal{F}}{RT} \eta\right) \right]$$

avec $\alpha_a + \alpha_c = 1$, et $\eta = E - E_{\text{eq}}$. Cela correspond à un mécanisme simple



où les constantes de vitesse dépendent de la température mais aussi de la tension d'électrode :

$$k = \tilde{k}(T) \exp\left(\pm \frac{\alpha n \mathcal{F}}{RT} E\right)$$

Deux cas limites :

- aux faibles surtensions ($\eta \approx 0$), on peut réaliser une approximation linéaire :

$$j \approx j_0 \frac{n \mathcal{F}}{RT} \eta$$

d'où une "résistance de polarisation" $R_p = RT / (n \mathcal{F} i_0)$.

- aux grandes surtensions, on obtient l'équation de Tafel

$$\eta = A \log \frac{i}{i_0}$$

Montages de Physique

Julien FROUSTEY

Agrégation de physique-chimie option physique – 2019

Liste des Montages

1 Dynamique du point et du solide	3
2 Surfaces et interfaces †	4
3 Dynamique des fluides	6
4 Capteurs de grandeurs mécaniques	8
5 Mesure de température	9
6 Transitions de phase †	11
7 Instruments d'optique	12
8 Interférences lumineuses	13
9 Diffraction des ondes lumineuses	14
10 Spectrométrie optique	16
11 Émission et absorption de la lumière	18
12 Photorécepteurs	20
13 Biréfringence, pouvoir rotatoire	22
14 Polarisation des ondes électromagnétiques †	25
15 Production et mesure de champs magnétiques	29
16 Milieux magnétiques	31
17 Métaux	32
18 Matériaux semi-conducteurs	33
19 Effets capacitifs †	35
20 Induction, auto-induction	37
21 Production et conversion d'énergie électrique	39
22 Amplification de signaux ◊	41
23 Mise en forme, transport et détection de l'information	42
24 Signal et bruit	43
25 Mesure des fréquences temporelles (domaine de l'optique exclu)	45
26 Mesure de longueurs	46
27 Systèmes bouclés	47
28 Instabilités et phénomènes non-linéaires ★	49

29 Ondes : propagation et conditions aux limites	52
30 Acoustique	54
31 Résonance †	56
32 Couplage des oscillateurs	57
33 Régimes transitoires †	58
34 Phénomènes de transport	60
35 Moteurs	61

Introduction

Ce document regroupe l'ensemble des plans de montages de physique que j'ai réalisés pour la session 2019 de l'agrégation de physique-chimie, option physique.

Parmi ces différents montages, le symbole † indique que le montage a été présenté pendant l'année de préparation. Le symbole ★ indique quant à lui qu'il s'agit du montage choisi lors du concours (◇ étant le second montage proposé). De manière générale, mes plans de montages peuvent être un petit peu longs (je parle naturellement rapidement). Un plan trop ambitieux en longueur est par ailleurs problématique dès qu'il y a un contretemps lors du passage. De toute façon, quel que soit le plan qui sert d'inspiration, il doit être pris avec des pincettes. *Ces plans correspondent à ce qui me semblait, à un moment donné (juin 2019), être le meilleur choix de présentation.*

Ces plans ont été confectionnés avec mon binôme, Hugo Roussille, que je remercie sincèrement à cette occasion. Il s'agit véritablement d'un travail d'équipe, à mon avis clé du succès à l'agrégation.

Julien FROUSTEY

1 Dynamique du point et du solide

Matériel

- Écran blanc, balles (notamment balle de golf), lampe Quartz-Iode
- Caméra rapide
- Plan pour frottement solide, palet en bois avec ficelle, masses, potence + poulie
- Gyroscope

Les lois de la dynamique permettent de déduire le mouvement d'un corps des actions qui s'appliquent sur lui. Au cours de ce montage, on commencera par un mouvement simple de chute libre avant de considérer le mouvement d'un palet soumis à des frottements solides (à mi-chemin entre dynamique du point et du solide). Enfin nous montrerons les caractéristiques spécifiques d'un solide : le mouvement de rotation autour d'un de ses axes propres, avec l'exemple du gyroscope. _____

I – Chute libre

Chute d'une balle de golf Suivi vidéo (Cinéris), ajustement de la position au cours du temps par une fonction quadratique.

- Ne pas faire une dérivée numérique pour avoir la vitesse, faire l'ajustement de $z(t)$
- Ajustement assez sensible aux bornes, attention.
- Sources d'erreur : étalonnage de la distance, parallaxe...

Dans le mouvement précédent, forces à l'œuvre : pesanteur et frottements fluides (négligés). Passons à un second exemple, où les frottements - solides - sont très importants. _____

II – Mouvement ralenti par frottement solide

Mesure du coefficient de frottement dynamique bois-bois Utiliser un palais en bois et différentes masses.

[N 203]

On trace $mh = \mu_c [md + M(h + d)]$, ajustement $y = A * x$ avec $A = \mu_c$.

Le mouvement précédent était en toute rigueur celui d'un solide, mais l'étude de la translation se fait en considérant uniquement le centre de masse. La spécificité de la dynamique des solides réside dans le mouvement de rotation, que l'on va étudier dans le cas particulier de l'approximation gyroscopique. _____

III – Mouvement d'un solide en rotation : le gyroscope

Mouvement de précession Pour vérifier l'approximation gyroscopique, comparer $I_1 \omega$ et $ma^2 \Omega$.

* Couple gyroscopique

- Appuyer sur le caractère "référentiel non galiléen"
- Si le temps : ajustement (faire des mesures en préparation)
- Sinon juste un point, cela marche bien

Lois de la dynamique = lois de Newton ici, ouverture sur la dynamique relativiste.

On pourrait reprocher que la pesanteur est le moteur de tous les mouvements étudiés ici, mais c'est globalement le cas pour l'immense majorité des expériences de mécanique que l'on peut réaliser à l'Agrégation...

2 Surfaces et interfaces †

Matériel

- Générateur à bulles pour Laplace, mélange eau savonneuse
- Lentille de focale 20 cm, lampe QI
- Manomètre différentiel + alim 12 V
- Multimètre numérique (pour différence de pression)
- Plan incliné pour frottement solide + support élévateur
- Jeu de masses pour frottement dynamique, palet de bois
- Potence + noix + tige à trou + tige à poulie, règle en métal (à scotcher sur le plan de bois)
- Cuve à ondes + générateur, oscilloscope, éthanol
- Pied à coulisse numérique

La surface d'un corps désigne la frontière, ou *interface*, entre son intérieur et son extérieur. Dans ce montage, on s'intéresse ainsi aux interfaces entre différents milieux : solides et fluides ; interfaces statiques (équilibre) et dynamiques (glissement entre solides, ondes).

I – Interfaces statiques

1) Tension superficielle entre deux fluides

Rappeler brièvement à l'oral l'existence de la loi de Laplace due aux effets de tension superficielle.

Loi de Laplace et générateur de bulles

- Expériences qualitatives (petite bulle avalée par grande) ?
- Projeter l'image sur un écran et mesurer le rayon R_{bulle} .
- Manomètre différentiel, ajustement $P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = A \times \frac{1}{R_{\text{bulle}}}$, $A = 4\gamma$.
- Si sphéricité imparfaite : mesurer les deux diamètres (vertical et horizontal) et faire la moyenne.
- Pas de valeur tabulée car mélange eau savonneuse inconnu.

Les interfaces solides, rugueuses, n'ont quant à elles pas de description microscopique aussi simple : on a recours à des modèles phénoménologiques (les lois de Coulomb), qui gouvernent le comportement du contact entre deux solides.

2) Coefficient de frottement statique

Palets sur plan incliné

- [N 07]
- Mesure pour une palette en bois (faire deux mesures pour diminuer les incertitudes). *Retourner le dispositif pour bien avoir le contact bois-bois*
 - Utiliser un support élévateur pour augmenter l'angle de manière "contrôlée".
 - Incertitudes de type A : prendre de nombreuses mesures pour évaluer moyenne et écart-type. Discuter les valeurs typiques.

Lois de Coulomb, toujours : le comportement est différent pour une interface dynamique, i.e. lorsqu'il y a *glissement*. Ce régime est gouverné par un autre coefficient de frottement (justement nommé dynamique) ; alors que pour les fluides la force de tension superficielle reste inchangée (mais va pouvoir participer au contrôle de la dynamique des interfaces fluides).

II – Interfaces dynamiques

1) Coefficient de frottement dynamique

- [N 203] **Mesure du coefficient de frottement dynamique bois-bois** Le faire avec la même palette en bois qu'utilisée précédemment.

On trace $mh = \mu_c [md + M(h + d)]$, ajustement $y = A * x$ avec $A = \mu_c$.

2) Propagation d'ondes de surface

Relation de dispersion des ondes de surface

- Mettre suffisamment d'eau permutée pour assurer $\tanh kh = 1$.
- Bien nettoyer à l'éthanol.
- Ne pas oublier le grandissement (environ 1,67). Mettre un scotch pour le mesurer.
- Ajustement pour déterminer $\gamma : k^2 = f(\omega^2/gk)$
- Mesurer plusieurs $\lambda_{\text{écran}}$ au pied à coulisse numérique.

Ouverture : bien d'autres interfaces, on peut rechercher l'adhésion ou non (exemple : pare-brises et autres substances hydrophobes).

3 Dynamique des fluides

Matériel

- Dispositif écoulement de Poiseuille (dont éprouvette graduée, chronomètre + balance)
- Vase de glycérine, billes métalliques, lampe QI pour éclairer (+ écran blanc?)
- Caméra rapide / chronomètre
- Cuve à ondes + générateur, oscilloscope, éthanol
- Pied à coulisse numérique

Références

- [1] *Physique expérimentale – Optique, mécanique des fluides, ondes et thermodynamique*, M. Fruchart, P. Lidon, E. Thibierge, M. Champion, A. Le Diffon.
- [2] *Notes de cours d'hydrodynamique*, L3 FIP, Marc Rabaud.

Différents régimes d'écoulement en dynamique des fluides, contrôlés par un nombre : le nombre de Reynolds (comparaison advection et diffusion visqueuse), mais pas que! Domaine très riche, où l'on illustrera les forces physiques qui déterminent un écoulement. D'abord les effets de la viscosité :

- écoulement parallèle, où la viscosité domine de manière "géométrique"
- écoulement de Stokes, où la viscosité domine de manière quantitative

avant de s'intéresser à la dynamique de l'interface entre fluides, où les forces prédominantes sont alors la gravité et la tension capillaire.

I – Écoulement d'un fluide visqueux

Écoulement de Poiseuille

- [1] p 441
[N611]
- Vérifier l'horizontalité du dispositif. Les deux prises de pression statique doivent indiquer la même hauteur à débit nul (sinon, terme correctif à prendre en compte).
 - Mesurer plusieurs débits en préparation.
 - *Devant le jury*, une mesure de débit, bien préciser les incertitudes. Justifier que la longueur d'entrée l_e est négligeable devant la longueur du tube (et surtout petite devant la distance avant la première prise de pression).
 - Éventuellement mesurer le débit en pesant la quantité d'eau écoulée (inconvenient : il faut bien mesurer la température de l'eau et regarder la masse volumique tabulée).

Mesurer la température dans la pièce et comparer η_{eau} à la valeur tabulée (Handbook).

Pour Reynolds : même s'il est élevé, on a un écoulement parallèle donc le terme non linéaire vaut exactement zéro (en régime permanent).

Passons à un écoulement encore une fois contrôlé par la viscosité, mais cette fois-ci parce que $Re \ll 1$: il s'agit du domaine des écoulements de Stokes, pour lesquels on peut démontrer rigoureusement la formule de Stokes du frottement fluide (linéaire en la vitesse).

II – Mouvement dans un fluide très visqueux – Loi de Stokes

[N11] **Mesure de la viscosité de la glycérine** (Viscosimètre à bille)

- Mesurer le diamètre au pied à coulisse
- Évaluer le nombre de Reynolds pour vérifier les hypothèses.
- Démonstration de la loi de Stokes [2] p 129
- Faire attention à bien être en régime permanent pour la vitesse. Tracé $v_{\text{lim}} = f(R^2)$.
- Utiliser Cinéris, comme ça on est sûr d'atteindre le régime permanent. Dans ce cas faire devant le jury une grosse bille.
- En cas de problème, mesurer avec un chronomètre!
- *Résultat très dépendant de la teneur en eau de la glycérine, apparemment il faut dire que le mélange eau/glycérol est à 50 %...*

1. Calcul rapide : en partant d'un profil de vitesse plat (couche limite d'épaisseur nulle aux parois), la couche limite s'épaissit $\delta \sim \sqrt{\nu t}$. En même temps advection sur une distance $l = Ut = U\delta^2/\nu$. Profil établi pour $\delta = R$ soit $l_e = UR^2/\nu = 0,25ReD$ où Re est calculé sur D . Un calcul plus détaillé donnerait $l_e = 0,03Re \times D$.

III – Dynamique à l'interface de deux fluides

Relation de dispersion des ondes de surface

- Mettre suffisamment d'eau permutée pour assurer $\tanh kh = 1$.
- Bien nettoyer à l'éthanol.
- Ne pas oublier le grandissement (environ 1,67). Mettre un scotch pour le mesurer.
- Ajustement pour déterminer γ : $k^2 = f(\omega^2/gk)$
- Mesurer plusieurs $\lambda_{\text{écran}}$ au pied à coulisse numérique.

Si on augmente beaucoup le nombre de Reynolds : domaine de la turbulence, sujet actif de recherche aujourd'hui.

4 Capteurs de grandeurs mécaniques

Matériel

- Dispositif effet Doppler + GBF + Oscilloscope
- Accéléromètre + voltmètres (*2) + oscilloscope
- Jauge de contrainte + Multimètre (moderne) + règle, potence, porte-plaque

Références

- [1] *Les capteurs en instrumentation industrielle*, G. Asch et al.
[2] *Capteurs de grandeurs mécaniques*, Poly de TP.

Définir un capteur [1] ([1] p 1). On va s'intéresser à différentes caractéristiques des capteurs : sensibilité, gamme, linéarité, précision. . .

I – Capteur de vitesse

Effet Doppler et détection synchrone

- Résolution : reliée au nombre de périodes qu'on regarde pour mesurer la fréquence
- Gamme : fréquence de coupure du passe-bas
- Bien préciser que le capteur est constitué de l'ensemble {piézo + détection synchrone + oscilloscope}
- Il s'agit d'une modélisation du fonctionnement d'un radar (hormis qu'en réalité il y a réflexion sur l'objet en mouvement).

II – Capteur d'accélération

Accéléromètre

- Précision : discuter la fidélité et la justesse.
- Gamme : on observe une saturation de l'accéléromètre au-delà de 4g.
- Tracer a_y en fonction de $r^2\omega$, on veut une droite linéaire de pente 1.
- Sensibilité?

Jusqu'ici on a étudié des capteurs de grandeurs cinématiques. Terminons avec un capteur de grandeur dynamique.

III – Capteur de contrainte

Jauge de contrainte [2]

- Remonter au facteur de jauge qui est tabulé.
- Bien préciser qu'on mesure in fine le poids.

À chaque situation son capteur, et notamment la précision attendue, sur quelle gamme, etc. Cela est aussi vrai par exemple pour la mesure de températures : une thermistance a une très bonne sensibilité mais une gamme plus restreint comparé à une résistance à fil de platine.

1. Être conscient de la différence avec un transducteur et un instrument de mesure, cf. Wikipédia.

5 Mesure de température

Matériel

- Résistance à fil de platine
- Thermistance
- Azote liquide, vases Dewar, plaque chauffante, béchers + agitateur
- Cristallisateur + glace
- Dispositif point triple de l'azote (grosse cuve + moteur)
- Dispositif corps noir (four + thermocouple + thermopile + nanovoltmètre)

Nouvelle définition du kelvin et thermométrie

On consultera le site du BIPM, et notamment le [lien](#).

While the 2018 definition of the kelvin in terms of the Boltzmann constant has no immediate impact on the status of the ITS-90 and the PLTS-2000, there are significant benefits, particularly for temperature measurements below ~ 20 K and above ~ 1300 K, where primary thermometers may offer a lower thermodynamic uncertainty than is currently available with the ITS-90 and the PLTS-2000.

In the future, as the primary methods evolve and are expected to achieve lower uncertainties, primary thermometers will become more widely used and gradually replace the ITS-90 and the PLTS-2000 as the basis of temperature measurement.

Depuis mai 2020, nouvelle définition du kelvin à partir de la valeur (désormais fixée) de la constante de Boltzmann k_B (le kg étant défini en fixant h , le mètre en fixant c et la seconde $\Delta\nu_{Cs}$). Cela ne change pas pour l'instant (et ne changera pas à nos échelles de températures) les *échelles de température* définies pour avoir des méthodes opérationnelles de détermination de T .

I – Étalonnage de thermomètres

1) Thermomètre secondaire

Étalonnage de la résistance à fil de platine Points de référence :

- eau bouillante
- azote bouillant
- glace fondante
- point triple N_2

Ajustement $R(T) = R_0(1 + aT + bT^2)$, on ne s'attend pas (vu la gamme de températures) à trouver une bonne valeur pour b .

Notion d'instrument légal d'interpolation.

2) À partir d'un instrument légal d'interpolation

Thermistance

- Dans un bécher d'eau bouillante trempé dans un cristallisateur de glace fondante.
- Suivi automatisé.
- Ajustement $R(T) = A \exp(-B/T)$ (plus précisément $\ln R = f(1/T)$, température mesurée à l'aide de la résistance à fil de platine précédente (on néglige le terme quadratique).
On remonte au *gap* du matériau.
- Discuter la sensibilité $\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$, mais plage de mesure plus réduite.

II – Mesure de température à distance

Pyromètre optique

- Rayonnement du corps noir. On ajuste en $U = a \times T^4 + b$, vérifier que χ_r^2 est bon (ne pas chercher à retrouver l'exposant 4, la gamme de températures couverte n'est pas suffisante).
- Prendre des points tout au long de la présentation?
- Il s'agit d'un thermomètre primaire (mais bon, le dispositif ici n'est pas assez bien foutu pour que ce soit vraiment utilisable). Il définit d'ailleurs l'EIT-90 au-delà de $961,78$ °C (point de solidification de l'argent).

Ouverture : possibilité de meilleures mesures de température (grâce à la nouvelle définition du kelvin) en-dessous de 1 K (la référence Provisional Low Temperature Scale of 2000 n'étant pas hyper satisfaisante) et au-dessus de 1200 K.

6 Transitions de phase †

Matériel

- Dispositif étain solide (chauffage électrique, thermocouple, carte d'acquisition)
- Isothermes de SF₆
- Calorimètre + chauffage diazote + balance
- Dispositif température de Curie

I – Changements d'états du corps pur

Tracer le diagramme de phase (ou *Slide*), on va étudier les différentes branches.

1) Interface liquide-solide

Refroidissement de l'étain solide

- Lancer le refroidissement devant le jury, la courbe se trace en arrière-plan.
- Bien enlever l'oxyde!
- *Traitement à la fin de la présentation* : courbe de refroidissement (*préparation*), plateau (équilibre monovariant), détermination de T_{fus} . Surfusion.

2) Interface liquide-vapeur

Isothermes de SF₆

- Montrer qualitativement l'augmentation de la pression, apparition du ménisque.
- Quelques points à $T \approx 30$ °C. **Bien attendre d'être à l'équilibre pour chaque mesure.** Détermination de P_{sat} (faire une mesure vraiment propre).
- Autres isothermes en préparation. Détermination de L_v via la relation de Clapeyron :

$$L_v = T(v_g - v_l) \frac{dP_{\text{sat}}}{dT}$$

Ajustement $P_{\text{sat}}(T) = A \times T + B$ (peut-être un ajustement quadratique serait meilleur?), puis on déduit $L_v = T \times (v_g - v_l) \times A$.

Données tabulées [lien](#)

Méthode tout de même assez imprécise et lourde pour déterminer $L_v \Rightarrow$ méthode calorimétrique.

Mesure de l'enthalpie de vaporisation du diazote

- On pourrait estimer les pertes par fuites thermiques. Solution choisie : regarder la vitesse de vaporisation pour différentes puissances de chauffage (on prend des points pendant 1min30 à chaque fois).

$$UI = P = - \frac{dm}{dt} L_v - P_F$$

- Rajout sur la courbe des points avec un chauffage d'une certaine puissance. On en déduit $\frac{dm}{dt}$ par ajustement, on rajoute sur la courbe $P = f\left(\frac{dm}{dt}\right)$ de coefficient directeur $-L_v$.
- *Commentaires* : chauffage plutôt intense, beaucoup de diazote (pour négliger la variation de poussée d'Archimède), ne pas tarer la balance.
- **Être hyper clair sur ce qu'on fait, dans quel ordre, pour que le jury comprenne.**

On pourrait étudier la sublimation (interface solide-gaz) avec par exemple le dioxyde de carbone (extincteurs). Ces différents changements d'états sont des transitions d'ordre 1, sauf lors de la traversée du point critique où la transition est d'ordre 2. Étudions pour terminer une autre transition d'ordre 2, reliée cette fois-ci aux propriétés magnétiques d'un corps.

II – Propriétés magnétiques de la matière

Transition ferro/para du fer Mesurer T_{Curie} en montée. Grande incertitude du fait du très rapide chauffage du matériau.

Pour aller plus loin : paramètres d'ordre, exposants critiques. . .

7 Instruments d'optique

Matériel

- Grosse lentille
- Lentille non corrigée (pour aberration chromatique), filtres rouge vert bleu
- Lampe Quartz-iode (*3), condenseurs 8 cm, 12 cm et 15 cm
- Banc optique, lentilles (20cm * 2, 10cm * 2, 15cm * 1, 50cm * 1)
- Grille diffusante
- Objectif appareil photo

Références

[1] *Optique expérimentale*, Sextant.

Tout instrument d'optique a un but : former l'image d'un objet. Selon les besoins : objet à l'infini, image à l'infini (et toutes les variations envisageables). On cherche souvent, dans une perspective d'observation, à "grossir" l'image.

Nombreux paramètres à prendre en compte dans la conception : limitations de l'idéalité des composants utilisés, grossissement/grandissement, profondeur de champ... _____

I – Défauts des instruments d'optique

* Aberration sphérique

- [1] p 38
- Utiliser la grosse lentille
 - Faire l'image d'un F?
 - Règle des 4B, conditions de Gauss

Aberration chromatique

- [1] p 41
- Petite lentille non corrigée
 - Pouvoir dispersif de la lentille
- Mentionner la limitation par diffraction.*

II – Modélisation d'un instrument optique : la lunette astronomique

Grossissement d'une lunette astronomique

- Mesurer toutes les focales au départ.
- Fixer l'ensemble "œil" (lentille 20 cm + écran) avec une pince
- Rôle des diaphragmes de champ et d'ouverture.

On termine sur le rôle du diaphragme de champ : ouverture numérique, paramètre crucial pour les instruments réels comme celui qu'on va étudier maintenant. _____

III – Un instrument réel : objectif d'appareil photo

Influence de l'ouverture sur la luminosité et la profondeur de champ [1] p 34

Correction des aberrations \Rightarrow amélioration des instruments. Toujours de nouvelles techniques, notamment en microscopie : fluorescence, champ proche... _____

8 Interférences lumineuses

Matériel

- Laser (polarisé)
- Caméra CCD Mightex
- Lampe Philora HP (*2), lampe Quartz-Iode, lampe à vapeur de sodium
- Condenseurs 8cm, 12cm, 15cm
- Lentilles : 10cm (*2), 20cm, 15cm, 50cm, 1m
- Filtre interférentiel 546 nm
- Bifente [N163], fente réglable
- Règle métallique
- Interféromètre de Michelson

I – Interférences par division du front d'onde

Fentes d'Young

1. Au laser, ajustement de la figure d'interférences.
 - Caméra CCD, *faire cette acquisition dès le début, sans toucher quoi que ce soit.*
 - Ajustement :

$$I = I_0 \text{sinc} \left(\frac{\pi b(x - x_0)}{\lambda D} \right)^2 \times \left[1 + \cos \left(\frac{2\pi a(x - x_0)}{\lambda D} \right) \right]$$

Fixer les paramètres : λ , a , b , D . Libérer peu à peu.

2. Lampe Philora HP + filtre interférentiel
 - Non-localisation des franges.
 - Condenseur 15 cm, fente accolée, Lentille 15 cm puis bifente et écran.
 - "Cohérence spatiale" (soit on élargit la source, soit on déplace les fentes).

Comment utiliser des sources élargies (bonne luminosité) tout en gardant un bon contraste? La solution : division d'amplitude. _____

II – Interférences par division d'amplitude

1) Interféromètre de Michelson

Michelson, lame d'air

- Bien préciser les conditions d'éclairement et d'observation.
- Montrer le contact optique, le sens de déplacement des anneaux.
- Ajustement du rayon des anneaux $r = \dots$

2) Application à la spectroscopie

Interférométrie de Michelson pour l'étude du doublet du sodium

- Montrer les annulations de contraste.
- Déterminer la largeur du doublet en ajustant la position des brouillages successifs $x_p = \dots$
- Évaluer grossièrement la largeur des raies en montrant la perte définitive de contraste.

Michelson, coin d'air

- Étalonner le coin d'air avec le doublet du sodium.
- Évaluation de la cohérence temporelle d'une source de lumière blanche.

Une des conditions d'obtention d'interférences n'a pas été discutée : la "cohérence de polarisation" (on peut citer l'expérience de Fresnel-Arago).

Ouverture : interférences d'ondes autres que lumineuses → LIGO, VIRGO. _____

9 Diffraction des ondes lumineuses

Matériel

- Laser (polarisé) (*2) + élargisseur de faisceau
- Fente calibrée 100 μm (ENS 4307, N170)
- Caméra CCM Mightex + filtres densité
- Fente réglable (*3) + théorème de Babinet
- Lampe Philora HP + lampe QI
- Condenseurs 8cm, 12cm, 15cm
- Lentilles : 10cm (*2), 20cm, 25 cm, 1m + écrans
- Filtre interférentiel 546 nm
- Réseau 3000 traits/cm (ENSP 3639)
- Règle métallique
- Diaphragme tout petit
- Grille (diffusante?) expérience d'Abbe

Références

- [1] *Optique expérimentale*, Sextant.
[2] *TP Diffraction*, Préparation à l'agrégation de physique, Montrouge.
[3] *TP Spectroscopie*, Préparation à l'agrégation de physique, Montrouge.

Phénomène de diffraction : "élargissement" d'un faisceau par rapport à l'optique géométrique lorsque les dimensions des objets diffractants ne sont pas très grands devant la longueur d'onde. On va commencer par l'exemple académique le plus simple : la diffraction par une fente rectangulaire. Dans la nature cependant, la diffraction se fait souvent par rapport à plusieurs motifs (et non un motif unique), ce que l'on étudiera dans le cas particulier des motifs périodiques. Enfin on terminera en exploitant les propriétés de filtrage spatial associées à la diffraction.

I – Étude d'un objet diffractant

Diffraction par une fente rectangulaire

[1] p 110

- Utiliser un laser élargi et une fente calibrée.
- Préciser pourquoi on est bien dans l'approximation de Fraunhofer.
- Enregistrement CCD et ajustement du sinc^2
- Manips qualitatives :
 - Variation de l'épaisseur de la fente
 - Théorème de Babinet
 - Translation de la fente diffractante

Super pour une fente, quid de multiples motifs diffractants?

II – Diffraction par une structure périodique

Vérification de la loi des réseaux

- Lampe à vapeur de mercure HP.
- Faire varier le pas du réseau pour montrer l'influence.
- Éclairement en incidence **normale**, projection sur un écran (lentille de focale $f' = 1 \text{ m}$).
- Tracer $\sin\theta_p$ en fonction de p pour la raie la plus lumineuse (et éventuellement pour d'autres raies!).
- Objectif : remonter au nombre de traits par mm a .

Dans le plan de Fourier, on observe la transformée de Fourier de la transmittance de l'objet diffractant. On peut ainsi, en plaçant des objets de phase dans ce plan, réaliser un filtrage en termes de fréquences spatiales de l'image de l'objet.

1. La diffraction est observable jusqu'à environ $a \approx 100\lambda$.

III – Optique de Fourier

Expérience d'Abbe

- Faire un beau schéma au tableau, avec des flèches \square TF et TF^{-1} .
- Laser élargi, utiliser la grille prévue pour.
- QI?

Diffraction de Fraunhofer : accompagne la formation des images → limite de résolution dans les appareils optiques! (Il y a toujours diffraction, ne serait-ce que par les montures de optiques.) _____

1. Lire le [Sextant] p 132 pour des précisions et des histoires de phase.

10 Spectrométrie optique

Matériel

- Réseau ENSP 3639
- Écrans (sur pied) + grand écran. Miroirs.
- Lampe Philora HP (*2), lampe Balmer, lampe à vapeur de sodium
- Laser (polarisé)
- Condenseurs 8cm, 12cm, 15cm
- Interféromètre de Michelson
- Lentilles : 10cm (*2), 20cm, 15cm, 50cm, 1m
- Filtre interférentiel 546 nm
- Règle métallique

Références

- [1] *Physique expérimentale – Optique, mécanique des fluides, ondes et thermodynamique*, M. Fruchart, P. Lidon, E. Thibierge, M. Champion, A. Le Diffon.
- [2] *Optique expérimentale*, Sextant.

À montrer sur la manip du réseau déjà montée : le spectre de raies d'émission d'une lampe spectrale présente (comme son nom l'indique) des raies correspondant aux transitions entre niveaux énergétiques. Dans ce montage, on va utiliser différentes techniques de spectroscopie pour étudier précisément les spectres de différentes sources lumineuses. D'abord, des dispositifs dispersifs comme le réseau, puis on utilisera un dispositif d'interférométrie.

I – Spectrométrie dispersive

1) Principe de la dispersion par un réseau

Un objet dispersif va séparer physiquement les différentes longueurs d'onde. Un dispositif particulièrement utilisé est le réseau : il s'agit d'un phénomène de diffraction par une structure périodique, l'intensité transmise ou réfléchi étant maximale, pour une longueur d'onde donnée, dans des directions fixes.

Vérification de la formule des réseaux

- Avec lampe à vapeur de mercure en fonction de p (projection sur un écran), ou bien lampe Hg-Zn-Cd pour avoir différents λ et un seul ordre.
- Bien faire attention à l'incidence normale (utiliser un miroir), à l'horizontalité de l'écran (miroir encore, niveau).

Commercialement, ce pouvoir dispersif est utilisé dans les spectromètres à fentes, comme le spectromètre USB présenté dans la suite.

2) Utilisation d'un spectromètre USB

Détermination de la constante de Rydberg

- Expliquer comment fonctionne (assez brièvement) la lampe. Préciser que c'est du deutérium (avantage : ça ne s'échappe pas par rapport à l'hydrogène!).
- Principe du spectromètre USB.
- Spectre au spectrophotomètre USB (**Rapport de jury** : attention à la résolution). Utiliser la fibre optique "large", et la fourrer littéralement dans la lampe.
- Ne pas hésiter à jouer sur le temps d'acquisition pour bien discerner les raies les plus faibles.
- Ajustement des λ pour obtenir la constante de Rydberg. *Incertitude* : prendre par exemple un critère de "largeur à mi-hauteur". Bien le préciser.
- Commenter les "raies en trop", cf. [1].

Ajustement $\frac{1}{\lambda_{nm}} = R_H \times \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$, R_H correspond à la constante de Rydberg.

Transition avec le doublet du sodium non résolu par le spectromètre. On va utiliser une méthode interférentielle, beaucoup plus adaptée à la mesure de longueurs d'onde proches (mais avec ainsi une gamme beaucoup plus réduite). _____

II – Spectrométrie interférentielle

Interférométrie de Michelson pour l'étude du doublet du sodium

- Michelson déjà réglé *en préparation*.
- Montrer les annulations de contraste.
- Déterminer la largeur du doublet en ajustant la position des brouillages successifs $x_p = \dots$
- Évaluer grossièrement la largeur des raies en montrant la perte définitive de contraste.

Différents types de spectromètres utilisés selon ce que l'on recherche. Importance de l'étude des spectres en astrophysique par exemple (décalage vers le rouge, présence d'eau sur des exoplanètes...)

11 Émission et absorption de la lumière

Matériel

- Écrans (sur pied) + grand écran. Miroir.
- Potence + tige à trous/pince trois doigts (pour la fibre)
- Règle métallique
- Lampe Philora HP (*2), lampe Balmer
- Spectrophotomètre USB.
- Illuminateur + monochromateur
- Phosphore de gallium GaP
- Photodiode (auto-alimentée) *2
- Oscilloscope + câbles
- Condenseurs 8cm, 15cm
- Laser (polarisé)
- Interféromètre de Michelson
- Lentilles : 10cm (*2), 65cm, 1m
- Filtre interférentiel 546 nm

Références

- [1] *Physique expérimentale – Optique, mécanique des fluides, ondes et thermodynamique*, M. Fruchart, P. Lidon, E. Thibierge, M. Champion, A. Le Diffon.
- [2] *Optique expérimentale*, Sextant.

Différents modes d'émission de la lumière. Par exemple, rayonnement thermique (spectre continu), ou bien spectres de raies atomiques, reliés aux désexcitations entre niveaux d'énergie. C'est ce que l'on observera avec le spectre de l'hydrogène, et on quantifiera la largeur des raies (reliée aux propriétés intrinsèques du processus d'émission) sur l'exemple de la raie verte du mercure. De même que la désexcitation entre deux niveaux d'énergie conduit à une raie d'émission, l'absorption d'un photon correspondant à cette différence d'énergie conduit à une raie d'absorption. Dans le cas des semi-conducteurs où il s'agit non pas de niveaux discrets mais de bande d'énergie, les propriétés d'absorption permettent ainsi de remonter à l'énergie de gap.

I – Spectre de raies d'émission

1) Lampe à vapeur d'hydrogène

Détermination de la constante de Rydberg

- Expliquer comment fonctionne (assez brièvement) la lampe. Préciser que c'est du deutérium (avantage : ça ne s'échappe pas par rapport à l'hydrogène!).
- Présenter le spectre au PVD (lampe + fente + lentille + écran). Discussion.
- Spectre au spectrophotomètre USB (**Rapport de jury** : attention à la résolution). Utiliser la fibre optique "large", et la fourrer littéralement dans la lampe.
- Ne pas hésiter à jouer sur le temps d'acquisition pour bien discerner les raies les plus faibles.
- Ajustement des λ pour obtenir la constante de Rydberg. *Incertitude* : prendre par exemple un critère de "largeur à mi-hauteur". Bien le préciser.
- Commenter les "raies en trop", cf. [1].

Ajustement $\frac{1}{\lambda_{nm}} = R_H \times \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$, R_H correspond à la constante de Rydberg.

2) Largeur de raies

[2] p 240 **Largeur de la raie verte du mercure** Interféromètre de Michelson en lame d'air. Il doit être préréglé.

- Mettre la lentille de sortie (image bien nette sur l'écran, 1m) devant le jury. Avoir une belle image.
- Obtenir la teinte plate, noter l'abscisse du contact optique 

1. Ici cela ne sert à rien de le noter, hormis remarquer si les annulations de contraste ne sont pas symétriques autour de e_0 , ce qui suggère une erreur de lecture sur le vernier.

- Montrer qualitativement qu'il y a une perte de contraste lorsque l'on chariote.
- Quantitativement : mesure du contraste avec un montage photodiode + passe-bas + oscilloscope. Au moteur (pour assurer la régularité), faire sortir quelques anneaux autour d'une position e donnée. On mesure ainsi à l'oscillo (mode Haute Résolution nécessaire) le contraste local $\mathcal{C}(e)$ et on peut réaliser un ajustement. *En théorie, profil de raie lorentzien donc contraste décroissant exponentiellement.*

La valeur dans le Sextant ($\Delta\lambda = 0,2$ nm) correspond sans doute à une division du contraste par deux, compliquée à repérer à l'œil.

II – Absorption par un semi-conducteur

Gap de GaP Selon le temps :

- À l'œil avec le monochromateur, déterminer la longueur d'onde d'extinction.
- Mieux : repérer l'extinction avec une photodiode polarisée en inverse.
- Encore mieux : capter le flux reçu sans SC (*en préparation*) puis avec pour en déduire le spectre d'absorption, au moteur ou juste quelques points à la main.

Remarque : on a une source thermique type corps noir avec l'illuminateur!

-
- Au cours du montage : phénomènes d'émission spontanée et d'absorption.
 - Processus d'émission plus variés : fluorescence, émission stimulée (à l'origine du fonctionnement du laser, bien utile pour régler l'interféromètre de Michelson)
-

12 Photorécepteurs

Matériel

- Illuminateur + monochromateur → QI + filtres interférentiels
- Photorésistance
- Photodiode (non alimentée) + Alimentation stabilisée
- Boîte à décades (R), transformateur d'isolement
- Câbles, câbles, câbles
- Lampe QI + condensateurs 12cm et 15cm
- Filtre anti-thermique, polariseurs (*2)
- Multimètres (modernes) (*2)
- Oscilloscopes (*3)
- Hacheur optique + Pyroélectrique
- Cellules solaires (différents types)
- Thermopile de Moll
- Lame semi-réfléchissante (du Michelson de poche)

Références

[1] *Optique expérimentale*, Sextant.

Définition d'un photorécepteur. Deux types (photoniques et thermiques), discuter très rapidement les différences.

On va s'attacher à étudier des caractéristiques de différents capteurs : linéarité, réponse spectrale, rendement...

I – La photodiode

Détecteur rapide, linéaire et peu onéreux. Que demande le peuple?

1) Tracé de la caractéristique

[1] p 63 **Caractéristique courant-tension de la photodiode.** Faire le montage soi-même (ne pas utiliser la photodiode toute prête). Transformateur d'isolement + fonction Invert de l'oscillo (pour gérer un pb de signe), afin d'obtenir directement la caractéristique en mode X-Y.

Mentionner le courant d'obscurité ($I_S \sim 1 \text{ nA}$), qui sera négligeable.

2) Linéarité

Vérification de la linéarité de la photodiode Utiliser un polariseur et analyseur pour avoir des faisceaux d'intensité différentes. *QI + filtre interférentiel pour ne pas avoir de questions sur la réponse spectrale des polariseurs? Ne surtout pas utiliser un laser, dont l'amplitude est fluctuante.*

On trace $V = f(\cos^2 \theta)$ qui doit être une droite (la loi de Malus étant vraie).

Une autre caractéristique très importante est la réponse spectrale du capteur. Détecteurs thermiques : réponse plate, tandis que pour les détecteurs photoniques c'est plus compliqué. On va déterminer la réponse spectrale d'un autre détecteur photonique, non linéaire : une photorésistance. —

II – Réponse spectrale d'une photorésistance

Blabla sur la photorésistance, sa vie, son œuvre.

Mesure de la réponse spectrale d'une photorésistance

[1] p 81

- Mesure du flux de la source $\Phi(\lambda)$ grâce au pyroélectrique [N539] (*speech rapide sur son fonctionnement*) relié à un oscilloscope, mesurer la tension crête-crête.
- Mesure de la réponse $S(\lambda)$ de la photorésistance à l'aide d'un ohmètre.
- On calcule $R(\lambda) = S(\lambda)/\Phi(\lambda)$.

Faire les deux mesures en même temps avec une lame semi-réfléchissante pour séparer le faisceau sortant.

Discuter le résultat obtenu ([1] p 84), en lien avec le fonctionnement de la photorésistance (énergie de gap, etc.).

Quelles applications courantes pour les photorécepteurs? Des détecteurs d'image (barrette CCD), des convertisseurs d'énergie (photopile = cellule solaire)... _____

III – Rendement d'une cellule solaire

[1] p 85 + poly
de TP

Rendement maximum Selon le temps, mesure pour un ou plusieurs types de cellules.

Ne pas oublier d'enlever le cache de la pile de Moll!

Ouvrir sur les autres caractéristiques que l'on n'a pas eu le temps de discuter dans ce montage, et qui permettent aussi de choisir un photorécepteur pour un usage particulier : temps de réponse, stabilité... _____

13 Biréfringence, pouvoir rotatoire

Matériel

- Ensembles de lames pour étude de la polarisation (ENSP 3636, etc.)
- Prisme à Vision Directe
- Spectrophotomètre USB
- Compensateur de Babinet
- Lampe Quartz-iode, condenseur 12 cm
- Fente réglable
- Lentilles : 10cm (*2), 20cm, 15cm, 50cm, 1m
- Papier millimétré
- Électroaimant (le plus gros possible)
- Verre flint lourd pour effet Faraday

Certains matériaux ont des propriétés optiques particulières vis-à-vis de la polarisation de l'onde incidente. On distingue deux phénomènes :

- la biréfringence, correspondant à des indices optiques différents selon la polarisation de l'onde incidente (propriété de milieux anisotropes) ;
- l'activité optique, propriété d'un milieu de faire tourner la direction de polarisation de l'onde incidente (propriété notamment de milieux chiraux).

I – Biréfringence

- Sextant p290 **Épaisseur optique via le spectre cannelé** Utiliser la lame "épaisse" ENSP 3636 quartz \parallel .
- Démonstration qualitative au PVD. *Expliquer très brièvement pourquoi il y a des annulations*^[1].
 - Bien régler l'orientation de la lame pour avoir un contraste optimal.
 - Spectre cannelé au spectrophotomètre. Mesure de deux λ pour obtenir $e\Delta n$, formule dans le Sextant.

Pour une lame plus mince, il n'y aura qu'une cannelure sur l'ensemble du spectre visible (**le montrer au PVD**) \Rightarrow il faut utiliser une autre méthode. _____

- Sextant p292 **Épaisseur optique via le condensateur de Babinet** Utiliser la lame "mince" $e \approx 0,242$ mm ENSP 3460.

- À partir du montage précédent, faire le montage en entier devant le jury (seule la source est inchangée).
 - Expliquer le principe du compensateur de Babinet, appuyer sur l'analogie avec le Michelson en coin d'air (au lieu de deux chemins physiques différents, on sépare "virtuellement" les deux ondes avec un polariseur, elles parcourent un chemin optique différent grâce au Babinet, et on les recombine avec un analyseur).
 - *Lumière monochromatique* : on mesure l'interfrange ("étalonnage du Babinet").
 - *Lumière blanche* : on mesure le décalage de la frange centrale noire.
- Formule dans le Sextant $e\Delta n = \frac{D}{i}\lambda$.

* Parler de biréfringence induite (effet Kerr, photoélasticimétrie) ?

II – Activité optique

Remarque : la biréfringence permet de changer l'état de polarisation d'une onde (cf. double réfraction). À l'inverse, l'activité optique ne fait que faire tourner le plan de polarisation d'une onde polarisée rectilignement, et ne change pas le taux de polarisation d'une onde. _____

* **Pouvoir rotatoire d'une lame de quartz \perp** Montrer semi-qualitativement la dépendance $\alpha \propto e$ ^[2]
Bien préciser qu'il faut une lame *perpendiculaire* pour ne pas observer de biréfringence.

1. On peut le voir, comme avec le Babinet, comme des interférences (les deux "ondes" qui interfèrent sont les projections du champ incident suivant deux directions orthogonales, elles interfèrent en étant réunies par l'analyseur).

2. C'est triste, mais on n'a sans doute pas le temps...

De même qu'on a évoqué des exemples de biréfringence induite, une activité optique peut être induite, par exemple par un champ magnétique. *Idée fondamentale : brisure de symétrie*

Effet Faraday Utiliser le plus gros électroaimant disponible, pièces tronconiques trouées, verre flint lourd. Ajustement $\beta = A \times |\vec{B}| + C$, ainsi la mise à zéro du teslamètre n'est pas importante (cela donne une constante).

Théorie ($\beta = \mathcal{V} |\vec{B}| e$) : $\mathcal{V}^{\text{tab}} = 0,1 \text{ '}.G^{-1}.cm^{-1} = 1,7.10^3 \text{ }^\circ.T^{-1}.m^{-1}$.

Le compensateur de Babinet, sa vie, son œuvre.

L'utilisation est finalement tout à fait analogue à la détermination de l'épaisseur d'une lame de microscope dans un Michelson en coin d'air. On *étalonne* le coin d'air en lumière monochromatique, puis on mesure en lumière blanche.

1. Étalonnage en lumière monochromatique.

Le compensateur de Babinet introduit un déphasage entre les deux directions de polarisation correspondant à ses axes neutres de

$$\Delta\varphi_B = \frac{2\pi}{\lambda} \times 2\alpha z \times \Delta n_B.$$

Sur l'écran, on a ainsi un interfrange (en lumière monochromatique, évidemment)

$$\frac{i}{\gamma} = \frac{\lambda}{2\alpha\Delta n_B},$$

où γ est le grandissement de la lentille de projection.

2. Mesure de $e\Delta n_q$ en lumière blanche.

On est désormais en lumière blanche. La différence de marche totale entre les deux directions correspondant aux axes neutres vaut

$$\delta = 2\alpha z\Delta n_B - e\Delta n_q.$$

Il faut bien remarquer que la lame mince décale "en bloc" le système de franges, puisqu'elle ajoute la même différence de marche à tout le monde.

Le décalage de la frange centrale (celle pour laquelle $\delta = 0$, i.e. $\Delta\varphi = 0 \forall \lambda$) est donc

$$D = \gamma \times \frac{e\Delta n_q}{\alpha\Delta n_B}.$$

On a bien le rapport

$$\frac{D}{i} = \frac{e\Delta n_q}{\lambda}$$

Questions :

- Valeur de Δn plus haute que prévue. Lame pas bien taillée parallèlement?
Une lame pas bien taillée parallèlement ferait *diminuer* $|n_e - n_o|$, donc ça ne l'explique pas.
- Pourquoi frange sombre au centre (Babinet) ?
Car configuration croisée des polariseurs, donc si pas de déphasage, intensité nulle.
- Comment ne pas voir la biréfringence, mais uniquement le pouvoir rotatoire ?
Utiliser une lame perpendiculaire. On peut aussi monter des dispositifs d'interférométrie (type Mach-Zender) adaptés, où les deux bras compensent les effets de biréfringence, et pas ceux de polarisation rotatoire (cf. Compo 2016).

Axes d'une lame

Les *axes principaux* d'une lame, et notamment son axe optique, sont liés au cristal : ce sont les axes propres qui correspondent aux vecteurs propres du tenseur de permittivité $[\epsilon_r]$. Les *axes neutres*, en revanche, dépendent de la direction de propagation de l'onde. Si une onde est polarisée selon un axe neutre de la lame, sa direction de polarisation n'est pas modifiée, et tout se passe comme si l'onde traversait un milieu isotrope. La direction de propagation dans le cristal et l'indice "vu" par l'onde dépendent en revanche de son état de polarisation.

cf. TD Sayrin pour comprendre pourquoi la deuxième ligne neutre est la projection de l'axe optique sur la face d'entrée.

14 Polarisation des ondes électromagnétiques †

Par rapport au montage précédent, il s'agit de s'intéresser aux *propriétés des ondes électromagnétiques*, et non de détailler les caractéristiques des matériaux utilisés.

Matériel

- Banc hyperfréquences + matériel pour étude de la polarisation + alimentation (pour la diode Gunn)
- Multimètres (*2), Oscilloscope (*2)
- Lampe Philora HP + filtre 546 nm
- Lame $\lambda/2$ et $\lambda/4$ pour 546 nm
- Condenseurs 8cm, 12cm et 15cm
- Polariseurs (*4)
- Diaphragme
- Lentilles : 10cm (*2)
- Miroir diélectrique (pour Brewster), avec le meilleur rapporteur possible dessus
- Miroir métallique (non sphérique!)
- Laser polarisé
- Polariseur tournant

Rapport de jury :

- Connaître le principe des polariseurs utilisés.
- Connaître le principe de fonctionnement des détecteurs utilisés (photodiode, luxmètre).
- La confusion entre polarisation partielle et polarisation elliptique n'est pas acceptable.
- L'analyse d'une lumière elliptique requiert aussi d'en déterminer les axes.
- Il est intéressant d'analyser la lumière produite dans des conditions non artificielles (réflexion sur un miroir métallique, dioptré en incidence quelconque...).

La théorie de Maxwell de l'électromagnétisme présente les ondes électromagnétiques comme la propagation de deux champs vectoriels couplés : \vec{E} et \vec{B} . \square Onde plane $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)}$, on a généralement

$$\vec{E}_0 = E_x \vec{u}_x + E_y e^{i\Delta\varphi} \vec{u}_y$$

Si $\Delta\varphi$ garde une valeur constante pendant le temps de détection, l'onde est *polarisée* : la polarisation correspond à la trajectoire de l'extrémité du champ électrique \vec{E} dans un plan d'onde.

Nous allons d'abord retrouver ce caractère vectoriel des ondes électromagnétiques dans le cadre d'une polarisation rectiligne, avant d'étudier plus généralement les différents types de polarisation et leur production. Enfin on présentera l'étude détaillée d'une ondes électromagnétique polarisée dans le cas le plus général : la polarisation elliptique.

I – Caractère vectoriel des ondes électromagnétiques

Le dispositif suivant permet d'obtenir une polarisation rectiligne en sortie du cornet émetteur. On regarde l'intensité transmise à travers un polariseur à grille : le résultat obtenu ($I \propto \cos^2 \theta$) prouve le caractère vectoriel des ondes EM.

Loi de Malus avec ondes centimétriques On utilise le banc hyperfréquences et les polariseurs à grille : ajustement de U^2 en fonction de θ .

- ajuster pour maximiser le signal reçu ; écarter tout de même pas mal les cornets (ça a l'air de mieux marcher)
- bien fixer la grille à un support tournant
- la totalité du cornet doit être recouverte par la grille
- mesure à l'oscilloscope : moyenne pour avoir U , CC-EFF pour avoir $u(U)$
- On doit bien tracer U^2 , qui est proportionnel à I

1. Remarque : la polarisation est *précisément* ce qui n'est pas contraint par les équations de Maxwell. Cela dit, comme dans le vide \vec{E} est transverse, cela permet de définir des plans d'onde et donc des polarisations.

Ajustement $U = A[\cos^2(\theta - \theta_0) + B]$, qui traduit un offset d'angle (inévitable, mais faible) θ_0 et un offset sur la tension mesurée B .

On a à cette occasion vu un premier mode de production d'ondes polarisées rectilignement. En passant dans le domaine optique, on va voir bien d'autres méthodes, permettant d'obtenir d'autres types de polarisation.

II – Production d'une onde électromagnétique polarisée

1) * Polariseur dichroïque et lames biréfringentes

Polariseur + analyseur, lames $\lambda/2$ et $\lambda/4$ Lampe Hg + filtre interférentiel.

Montrer les polarisations rectiligne, circulaire et elliptique avec l'analyseur.

2) Réflexion vitreuse

On obtient par cette méthode une polarisation rectiligne partielle, et totale à l'angle d'incidence de Brewster.

Détermination de l'angle de Brewster

- Réutiliser la lampe Hg précédente (avec diaphragme + lentille de 10 cm pour avoir un faisceau parallèle).
- Si on n'est pas à l'angle de Brewster, il y a un minimum non nul lorsqu'on tourne l'analyseur, qui correspond à une polarisation rectiligne partielle.
- À l'angle de Brewster, minimum nul → polarisation rectiligne totale (grosse incertitude sur le résultat).
- Mettre un polariseur qui polarise dans le plan d'incidence en entrée, comme ça en sortie à l'incidence de Brewster il n'y a plus de faisceau réfléchi.

Prendre le miroir diélectrique avec le support le plus précis. Écrire la formule $\tan i_B = \frac{n_2}{n_1}$.

Pour un diélectrique transparent et isotrope, on décrit ses propriétés optique par une grandeur réelle : l'indice de réfraction. À l'inverse, la réflexion sur une surface métallique impose de considérer un indice complexe : au lieu d'une polarisation rectiligne, on va obtenir une polarisation elliptique. Ce cas général de polarisation va être l'occasion de montrer en détail les techniques d'analyse d'une onde polarisée.

III – Analyse d'une lumière polarisée elliptiquement

[Sextant] p 300

Production d'une onde polarisée elliptiquement

Deux options :

- Laser He-Ne + polariseur + lame $\lambda/4$. *Avantage* : simplicité. *Défaut* : assez artificiel, production et analyse se font de manière analogue.
- Réflexion métallique sous incidence oblique. *Avantage* : conditions de production intéressantes. *Défaut* : c'est bien plus compliqué.

Idée comme toujours : on va se ramener à une polarisation rectiligne.

1) Méthode "manuelle"

Analyse manuelle d'une polarisation elliptique Axes de l'ellipse, taux d'ellipticité calculé par $\tan \beta = \tan(\theta_{\min}^{\text{ellipse}} - \theta_{\text{extinction}}^{\text{après } \lambda/4})$.

Utiliser un laser (plus simple, et pas de modulation infernale à 100 Hz quand on utilise la photodiode). Avec un miroir métallique : incidence oblique ($i \approx 75^\circ$), polarisation rectiligne initiale $\alpha \approx 70^\circ$ par rapport au plan d'incidence.

[Sextant] p 270

2) Utilisation d'un polariseur tournant

Analyse automatisée d'une polarisation elliptique On évalue $\tan \beta = \sqrt{V_{\min}/V_{\max}}$.

Applications de la lumière polarisée (microscopie, cinéma 3D, photographie...).

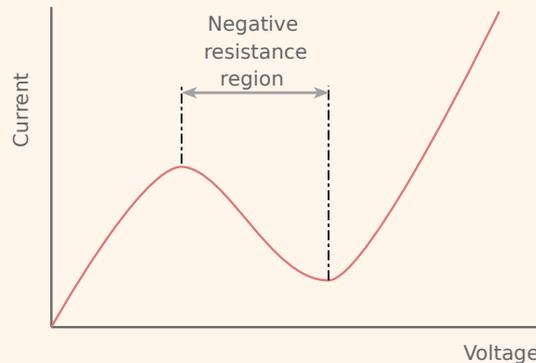
Remarques

- Lunettes 3D : avant c'était deux polariseurs croisés (un pour chaque œil), mais nul quand on bouge la tête. Maintenant c'est des polariseurs circulaires (polariseur rectiligne + $\lambda/4$ à 45°), qui sont bien mieux pour s'affaler dans le fauteil.
- Origine "profonde" de la polarisation : le spin du photon.
- Polarisation des lasers : Brewster dans la cavité, une des polarisations ne vérifie plus la condition pertes < gain et meurt, seule.
- Autres productions d'ondes polarisées : diffusion, biréfringence (double réfraction, on sépare *physiquement* les deux polarisations, c'est le plus efficace)...
- Pour atténuer un signal très puissant comme un laser, polariseur + analyseur croisés c'est risqué, car ils absorbent le signal et se trouent. Solution : lame $\lambda/2$ + cristal qui transmet dans deux directions différentes les polarisations orthogonales, comme ça on fait tourner la polarisation rectiligne et on a une amplitude différente en sortie.
- Fonctionnement diode Gunn : cf. encart suivant.

Principe de fonctionnement de la diode Gunn

L'oscillateur Gunn est appelé ainsi du nom du chercheur britannique J. B. Gunn, qui étudia les effets des champs électriques élevés dans les semi-conducteurs (1962). Quand il mesura la caractéristique courant-tension de l'Arseniure de Gallium (GaAs) il découvrit des oscillations à très haute fréquence lorsque le champ électrique appliqué était de l'ordre de 2000 V/cm.

- Plus précisément, au-delà d'une certaine tension il existe une zone de résistance dynamique négative qui peut compenser la résistance globalement positive du circuit et conduire à des oscillations par instabilité.



- Une diode Gunn est constituée de trois zones dopées négativement (ce n'est donc pas une vraie diode), respectivement très dopée, peu dopée et très dopée. C'est dans la bande centrale que les phénomènes physiques intéressants ont lieu.
- Microscopiquement, il existe une sorte de "seconde bande de conduction", d'énergie plus élevée, qui n'est peuplée que lorsque le champ électrique appliqué est suffisant. Or la masse effective des électrons dans cette bande est plus importante que dans la bande de conduction usuelle : la mobilité des électrons dans cette bande est donc plus faible. En peuplant de plus en plus cette bande, la conductivité globale diminue et cela conduit à une zone de résistance dynamique négative.
- Pour un potentiel suffisant, la forme adoptée par la densité de charge dans le matériau consiste en de petits segments de basse conductivité, le reste ayant une haute conductivité. Ces segments sont le siège de grands champs électriques et se déplacent ainsi de la cathode à l'anode (lorsqu'un segment est absorbé, un autre est instantanément formé à la cathode pour maintenir la différence de potentiel globale constante). Ce phénomène périodique est la source des oscillations.
- La fréquence des oscillations, qui semble ici intrinsèque, peut en fait être déterminée par une cavité résonante entourant la diode Gunn – c'est ce qui est fait dans le banc hyperfréquence.

15 Production et mesure de champs magnétiques

Matériel

- Sonde à effet Hall + teslamètre
- Fluxmètre + filtre passe-bas associé + multimètre/oscilloscope
- Bobines Helmholtz
- Dispositif mesure du champ magnétique terrestre + Alim stabilisée 5 A + ampèremètre
- Électroaimant
- Petits aimants permanents + aimant en U

Références

- [1] *Quaranta, Tome IV*. "Fluxmètre", "Magnétostatique", "Électroaimant".
[2] *Magnétisme*, Travaux Pratiques ENS Montrouge.

Les champs magnétiques nous entourent : on pense évidemment au champ magnétique terrestre. Ce sont aussi des outils extrêmement utiles à l'homme : conversion électro-magnéto-mécanique de puissance, accélérateurs de particules, RMN...

On commence par présenter deux capteurs que l'on utilisera au cours de ce montage, utilisant deux manifestations physiques fort intéressantes (ne serait-ce que du point de vue académique) du magnétisme.

I – Capteurs pour la mesure d'un champ magnétique

On les présente dès le départ car on va les utiliser dans la suite, autant savoir de quoi il s'agit...

Présentation de la sonde à effet Hall et du fluxmètre

- Présenter le principe.
- Avantages et inconvénients de chaque capteur.
- Application du fluxmètre : mesure du champ dans un aimant permanent [Source n°1].
- Comparaison du champ dans l'entrefer d'un aimant permanent avec la sonde à effet Hall.

II – Champs pilotés par des bobines

On utilise des courants pour produire des champs magnétiques.

1) Champ créé par une bobine

Bobine épaisse \simeq Spire

- Ajustement du champ créé sur son axe par une bobine épaisse (solénoïde fini, enfin l'ajustement par une spire plate est justifié) [Source n°2]
- Bien utiliser la sonde de Hall *longitudinale*!

Grâce aux courants, on peut contrôler les champs magnétiques créés. Cela va nous permettre de mesurer la composante horizontale du champ magnétique terrestre, en cherchant à annuler cette composante par un champ magnétique que l'on crée (et que l'on connaît!).

2) Application : mesure du champ magnétique terrestre

Composante horizontale de $\vec{B}_{\text{terrestre}}$ Boussole et spires.
Champ magnétique terrestre \rightarrow [Source n°3]

III – Champs plus intenses : l'électroaimant

On utilise un matériau ferromagnétique. Comme dirait L. Djadaojee : "Le pouvoir du feeeeeeeer"...

Étalonnage d'un électroaimant [1] "Électroaimant"; [2]

- Sonde à effet Hall transverse (avec une potence). Pièces tronconiques.
- Vérifier l'homogénéité du champ.
- Mesurer l'épaisseur e au pied à coulisse numérique.
- Tracer $B = f(I)$ à e constant (ici on s'intéresse à la génération du champ).

Électroaimant → [Source n°4]

Ouverture : moteurs, ...

D'autres magnétomètres

On cite pèle-mêle (regarder Wikipédia) : SQUID, boussole fluxgate, utilisation de l'effet Zeeman...

16 Milieux magnétiques

Matériel

- Dispositif FeCl_3 + électroaimant
- Teslamètre
- Lentilles (10 cm, 20 cm) + écran
- Transformateur démontable (bobines Leybold 250 spires, transformateur 220/220, rhéostat, boîte AOIP $10^5 \Omega$, condensateur
- Température de Curie du fer

Références

- [1] *Électromagnétisme 4*, BFR.
- [2] *Quaranta, Tome IV*.
- [3] *Magnétisme*, poly de TP.
- [4] *Électronique II*, H-Prépa PSI.
- [5] *Conversion de puissance électrique*, poly de TP.

Le magnétisme dans la matière prend des formes diverses : on distingue souvent diamagnétisme, paramagnétisme et ferromagnétisme selon le signe et la valeur de la susceptibilité magnétique χ :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$$

Différents milieux magnétiques Pièces diamagnétiques, paramagnétiques et ferromagnétiques dans l'entrefer d'un électroaimant.

- Utiliser une potence pour faire pendre les barreaux
- Bien relier χ à l'orientation du dipôle

On va au cours de ce montage étudier successivement un corps paramagnétique puis un corps ferromagnétique, dont la très grande valeur de μ_r sert les applications (canalisation des lignes de champ). Au-dessus d'une certaine température, l'ordre magnétique est vaincu par l'agitation thermique et on observe une transition ferromagnétique-paramagnétique, que l'on étudiera via une dernière manipulation.

I – Étude d'un corps paramagnétique

Mesure de χ_{FeCl_3} [1], [3] (attention déf. de la hauteur!)

- Essayer de faire une belle projection d'image.
- Si c'est trop embêtant, mesurer directement les hauteurs au papier millimétré.
- Utiliser un gros électroaimant pour avoir une variation de niveau appréciable.
- Revoir la théorie ([1]).

II – Étude d'un corps ferromagnétique

Cycle d'hystérésis du transformateur démontable [4], [5]

- Transformateur 220/220, deux bobines Leybold 250 spires.
- Évaluer H_c , B_r , $\mu_0 M_{\text{sat}}$.
- * Aire du cycle \rightarrow pertes fer (juste qualitativement, en faisant varier la tension d'alimentation).

III – Transition ferromagnétique-paramagnétique

Température de Curie du Fer

- Allumer le gaz le plus fort possible.
- Essayer d'évaluer une incertitude. Logiquement, on sous-estime T_C .

Nombreuses applications des corps magnétiques, notamment des ferromagnétiques : moteurs, stockage mémoire (disques durs et têtes d'écriture),... * Magnétorésistance géante? _____

1. Vérifier que la définition est cohérente avec celle qu'on utilise pour χ_{FeCl_3} !

17 Métaux

Matériel

- Bain thermostaté + cuivre, barreau magnétique, agitateur magnétique chauffant
- Résistance à fil de platine (au cas où)
- Dispositif conductivité thermique du cuivre : alimentation stabilisée, deux thermocouples
- Multimètres (différentiels *4)
- Oscilloscope
- Elastica + masses

Donner une définition propre des métaux (bande de conduction, etc.). Avoir une plaque de métal et faire quelques commentaires : aspect brillant, toucher froid (diffusion thermique), solidité...

I – Conductivité électrique

Conductivité électrique du cuivre

- Mesure 4 points à différentes températures.
- Pour homogénéiser la température, mettre un barreau aimanté (que l'on éteint à chaque mesure?). Prendre les points en descente.
- Incertitude obtenue en déplaçant le thermocouple dans le bain.
- *Si ça ne marche pas, utiliser à la place une résistance à fil de platine, c'est pareil.*

Important pour les métaux : la valeur de σ , ici on s'est intéressé de plus à son évolution avec T . Deuxième propriété, correspondant à la sensation de froid lorsqu'on touche un métal : sa conductivité thermique.

II – Conductivité thermique

Conductivité thermique du cuivre

- On suppose toute la puissance transmise au barreau :

$$P = RI^2 = \lambda \frac{\Delta T \times S}{L}$$

- Sources d'erreur : non-adiabaticité (fuites thermiques), puissance non intégralement transmise \rightarrow on surestime λ .

* **Loi de Wiedemann-Franz** Être au point sur sa signification physique : "preuve" de l'existence d'un gaz de Fermi d'électrons! Cf. Kittel

Les propriétés des métaux ne se limitent pas à la conduction. Ils sont souvent utilisés dans la construction (ou pour forger des armes, cf. Préhistoire) pour leur résistance mécanique. C'est ce que l'on va étudier dans une dernière partie.

III – Propriétés mécaniques

Elastica [N20]

- Idée : il y a une masse critique, dont la valeur est directement reliée à E .
- Selon le temps, déterminer m_c :
 - grossièrement, en ajoutant des masses à la main;
 - en réalisant un ajustement de la période des oscillations. Laisser la longueur l libre et commenter le résultat.
- Bien vérifier l'horizontalité (niveau à bulles)!
- Remonter à E , on s'attend à trouver entre 200 et 220 GPa.
- **Chercher des ODG de E pour d'autres matériaux.**

Métaux = toutes ces propriétés, c'est ce qui fait leur importance! Diamant : bonne conductivité thermique mais pas électrique; polymères comme le Kevlar : grand E mais mauvaises conductivités...
□ ..

1. Attention, on peut citer l'exemple des nanotubes de carbone qui possèdent un très grand $E \sim 1$ TPa, $\sigma \sim 10^4 \rightarrow 10^7$ S.m⁻¹ dans le sens longitudinal, et $\lambda \sim 10^3$ W.m⁻¹.K⁻¹.

18 Matériaux semi-conducteurs

Matériel

- Barreau de germanium non dopé + alimentation stabilisée
- Multimètre (*2), teslamètre, oscilloscope
- Plaquette à effet Hall (Ge dopé n), alimentation 15 V
- Électroaimant
- Photorésistance polarisée, pyromètre optique avec hacheur, lame semi-réfléchissante du Michelson de poche
- Ensemble illuminateur-monochromateur → QI + filtres interférentiels
- Lentille $f = 10$ cm
- GaP (au cas où qqch foire)

Références

- [1] *Optique expérimentale*, Sextant.
[2] *Semi-conducteurs*, poly de TP.

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité, intermédiaire entre celles des isolants et des conducteurs, varie sur plusieurs ordres de grandeur sous l'effet de :

- la température,
- la présence d'impuretés (dopage)
- l'éclairement, ...

L'étude de la conductivité en fonction de la température et celle de l'absorption optique permettent d'accéder à la grandeur physique essentielle de ces matériaux, la largeur de bande interdite (en anglais "band gap"). L'effet Hall permet de mettre en évidence l'existence de deux types de porteurs et de mesurer leur densité.

I – Propriétés de conduction des semi-conducteurs

1) Variation de la conductivité avec la température

Détermination du gap de Ge Plaquette avec du germanium intrinsèque.

- Éventuellement, en préparation, réaliser une acquisition automatisée.
- Devant le jury, prendre quelques points au refroidissement. Bien discuter les incertitudes (de lecture ici, dues à la variation rapide des valeurs).
- Pour "trouver la bonne valeur du gap", il vaut mieux des points ni trop chauds, ni trop froids...

On a étudié la conduction intrinsèque, mais un très grand nombre de semi-conducteurs sont dopés afin d'augmenter la densité en porteurs d'un certain signe (électrons ou trous). Pour mesurer cette densité, on peut utiliser un effet physique particulièrement adapté : l'effet Hall.

2) Densité et signe des porteurs

Effet Hall dans un barreau de Germanium dopé

- Effet Hall. On déduit de la mesure de la tension de Hall le signe des porteurs et leur concentration.
- * Mesure de la résistivité. Mobilité des porteurs.
- Prendre plutôt du Ge dopé n, cela évite les nœuds au cerveau sur le concept de trou.
- Pièces cylindriques (pas tronconiques) dans l'électroaimant, on veut un champ aussi uniforme que possible.

Pour exciter des électrons de la bande de valence, on peut recourir à l'éclairement : l'absorption des photons d'énergie supérieure au gap génère des paires électron-trou. L'apparition de ces porteurs excédentaires provoque l'augmentation de la conductivité du matériau.

II – Application : photoconductivité

Réponse spectrale d'une photorésistance Montage monochromateur – lame semi-réfléchissante – détecteur pyroélectrique – photorésistance. Ohmètre pour la photorésistance, oscilloscope et tension crête-crête pour le pyro.

[1] p 83

[1] p 58 Discussion de l'énergie de gap.

Remarque sur la courbe "attendue" ([1] p 59) : il s'agit d'une courbe en courant, on mesure dans cette expérience R , donc il faut prendre l'inverse. Interprétation de la courbe expérimentale dans [1] et [2]. Pour la courbe "théorique", remarquer qu'aux faibles λ , à flux lumineux constant il y a moins de photons donc moins de paires électrons-trou créées!

Si ça foire complètement, prévoir la manip du gap de GaP, hyper adaptable.

Ouverture : application des semi-conducteurs (transistor, laser, thermistance, . . .). _____

19 Effets capacitifs †

Matériel

- LCR-mètre (*2)
- Câbles, câbles, câbles
- Condensateur d'Aepinus + plaques à insérer
- Capteur de niveau d'eau capacitif + eau permutée
- Câble coaxial 100 m
- Oscilloscope (* 2)
- Bobine Leybold
- GBF (*3, dont interfacé)
- Boîte à décades de R (*2)

Références

- [1] *Quaranta, Tome IV. "Bobines magnétiques", "Condensateurs", "Lignes électriques".*
- [2] BUP 768, "Circuits électriques utilisant certains éléments constitués par des câbles coaxiaux".
- [3] *Expériences d'électronique*, Duffait.
- [4] Notices 168, 197.

On parle d'*effets capacitifs* lorsqu'il se produit une accumulation de charges sur des conducteurs isolés en influence électrostatique. Concrètement, cela se comprend bien sur le modèle du condensateur électrique : deux armatures conductrices séparées par un milieu diélectrique. La capacité électrique correspondante dépend des caractéristiques (par exemple géométriques) du système, ce qui fournit des applications possibles : mesurant la capacité, on peut remonter aux caractéristiques du système. C'est ainsi que fonctionnent un très grand nombre d'écrans tactiles de smartphones!

Cependant, en travaux pratiques d'électricité par exemple, des effets capacitifs *indésirables* peuvent survenir : nous le verrons sur l'exemple du câble coaxial, très utilisé (parfois sans trop de précautions) dans des montages électriques); puis sur un dipôle étudié à haute fréquence, une bobine. _____

I – Modèle du condensateur

1) Condensateur d'Aepinus

Vérification de la loi $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e}$ Mesure de la capacité au RCL-mètre en fonction de l'écartement (utiliser des câbles simples **courts**). (*on voit l'influence de e*) Attention à prendre en compte les termes correctifs (cf. notice).

[N 168]

* **Ajout d'un diélectrique** quand les armatures sont espacées de la bonne distance.

2) Application : capteur de niveau d'eau capacitif

En préparation : droite d'étalonnage. Prendre les points en montant l'éprouvette (sinon pellicule d'eau qui reste). Utilisation de câbles coaxiaux avec la borne GUARD, ce qui fera transition pour la suite.

Détermination d'une hauteur d'eau inconnue. Point pris devant le jury, on remonte à la hauteur par l'équation de la droite d'étalonnage.

[N 197]

Remarques :

- faire un schéma clair pour expliquer le lien avec la loi démontrée précédemment;
- évaluation des incertitudes;
- attention à la fréquence choisie (l'eau doit être conductrice), cf. notice;
- *Applications réelles* : jauges de niveau de carburant.

Jusqu'à présent, on a étudié des effets capacitifs que l'on *rechercheait*. Nous avons cherché à nous débarrasser de capacités *parasites*, d'où l'utilisation de la borne GUARD du LCR-mètre lorsque l'on

utilisait des câbles coaxiaux. Nous allons désormais nous intéresser plus précisément aux capacités correspondant à ces câbles.

II – Capacité d'un câble coaxial

[BUP 768] §3.1 **Filtre R-Coax** le condensateur C est remplacé par un câble coaxial ouvert à une extrémité. *Qualitatif*: montrer le temps de montée avec des créneaux à l'oscilloscope (éventuellement estimation rapide de τ avec les 63%). *Quantitatif*: diagramme de Bode automatisé, on fait un ajustement de la phase.

Parfois, des effets capacitifs ne vont apparaître (et être sensibles) sur des dipôles que dans certaines gammes de fréquences. Le modèle "idéal" doit alors être corrigé, ce qui est le cas avec une bobine. —

III – Comportement capacitif d'une bobine à haute fréquence

[Quaranta IV] page 56 Schéma du modèle haute fréquence d'une bobine. Expliquer l'origine des termes capacitifs.

Mesure de l'impédance de la bobine. Circuit LR avec R très petit. Mesure automatisée de E (du GBF) et de $u_R = RI$, diagramme de Bode. On ne s'intéresse qu'au module dans un premier temps, on calcule $Z \propto \frac{E-u_R}{u_R}$, ajustée par :

$$|Z| \propto \frac{A \times 2\pi f}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{f}{f_0}\right)^2\right)^2 + \frac{f^2}{f_0^2 Q^2}}}$$

Récupérer la valeur de f_0 , en déduire C à partir de la valeur de L lue au LCR-mètre à la fréquence maximale.

Diagramme de Bode tracé entre typiquement 10 kHz et 500 kHz pour la bobine LEYBOLD de 36 mH avec $N = 1000$ spires; $f_0 \sim 100$ kHz pour mémoire.

En résumé, au cours de ce montage, on a vu différentes "facettes" des effets capacitifs :

- correspondant à des composants électriques tels que $i = C \frac{du}{dt}$;
- de véritables outils de mesure;
- des facteurs limitants. Ainsi si l'on cherche par exemple à mesurer le temps de réponse d'une photodiode, l'ensemble des capacités parasites du circuit (fils, capacité d'entrée de l'oscilloscope) s'ajoute à la capacité intrinsèque du composant, et augmente alors le temps de réponse effectif.

Avec l'exemple de la bobine à haute fréquence, nous avons vu les limitations des modèles de dipôles "idéaux". Mais les effets capacitifs ne sont pas les seuls à perturber cette belle idéalité : il y a par exemple nombre d'effets *inductifs* ...

20 Induction, auto-induction

Matériel

- Bobines Leybold (*3, dont deux identiques)
- Boîte à décades de R (*3), de capacités (*2)
- cf. Quaranta IV pour la mutuelle inductance
- Dispositif chute aimant + masses
- LCR-mètre
- Oscilloscopes (*3)
- Multimètres (*3)

Références

- [1] *Chute freinée d'un barreau aimanté en travaux pratiques*, BUP n°823.
- [2] *Phénomène d'induction associé au mouvement d'un aimant dans un tube de cuivre*, BUP n°822.
- [3] *Dictionnaire de physique expérimentale, tome IV*, Quaranta.
- [4] *Résonance et oscillateurs couplés*, poly de TP.
- [5] *Magnétisme*, poly de TP.

Définition des phénomènes d'induction : apparition d'une force électromotrice suite à la variation d'un flux de champ magnétique. Rappeler qu'on peut avoir un champ variable et un circuit fixe (induction de Neumann) ; ou un circuit mobile dans un champ stationnaire (induction de Lorentz). ...

I – Auto-induction

Mise en évidence de la loi de Faraday [1]

- On dérive un signal triangle, en se débarrassant de la résistance interne de la bobine.
- On met donc en évidence la loi caractéristique du dipôle "inductance", et on peut remonter à la valeur de L .
- Comparer à la valeur mesurée au LCR-mètre (prendre la même fréquence que le signal, environ 100 Hz).
- *Si ça foire, faire un bon vieux RL.*

L'auto-induction est donc associée au flux, à travers un circuit, du champ magnétique créé par ce propre circuit. Mais le champ magnétique créé par exemple par une bobine peut aussi traverser un autre circuit (et réciproquement) : on parle alors d'induction mutuelle. ...

II – Induction mutuelle

Couplage entre bobines de Helmholtz

- On peut suivre [3] p 107 (montage direct) ou bien remonter à M via les fréquences de résonance ([4]).
- Utiliser les bobines de Helmholtz.
- Ajustement en fonction de la distance :

$$M = \frac{A}{(x - x_0)^n}$$

ou bien linéaire...

Lien avec la loi de modération de Lenz : qui dit modération pour un corps en mouvement dit freinage! ...

III – Freinage par courants de Foucault

Chute d'un aimant [1], [2], [5]

- Petite démonstration qualitative, toujours appréciable.
- Expliquer les signes.

- Régime permanent = signaux de même amplitude.
- Ajuste la vitesse finale en fonction de la masse. Objectif : valider le "modèle" de frottement fluide plus que trouver une valeur.

Phénomènes d'induction permettent (on l'a esquissé au fond avec ces courants de Foucault) la conversion électromécanique de puissance. Vivent les moteurs! _____

21 Production et conversion d'énergie électrique

Matériel

- Cellules photovoltaïques + lampe QI (+ condensateur 15 cm)
- Thermopile de Moll
- Transformateurs : 220/110, 110/55
- Wattmètre, multimètres (Metrix *2, autres *2)
- Boîtes AOIP *10 et *100 + boîtes à décades
- Rhéostat
- Oscilloscope
- Plaque redressement-filtrage (+ alim?)

Références

- [1] *Électronique II PSI-PSI**, H-Prépa (livre vert).
[2] *Conversion de puissance*, photocopié de TP.

Discuter des modes de production d'énergie électrique (charbon, nucléaire, sources renouvelables) et de la nécessité de la conversion, par exemple 220 V / tensions courantes. Dans ce montage, on se place dans cette perspective : produire de l'énergie électrique, puis réaliser une conversion de puissance à partir du courant alternatif fourni par EDF.

I – Production d'énergie électrique : la cellule photovoltaïque

#MakeOurPlanetGreatAgain

Cellule photovoltaïque polycristalline

- *Devant le jury*, rajouter un ou deux points sur la caractéristique $I = f(V)$ (ajustement? cf. Poly de TP)
- Rajouter aussi ces points sur la courbe $P = f(I)$. Déterminer la puissance maximale (régime nominal de fonctionnement).
- Calcul η_{\max} = rendement pour $P = P_{\max}$, grâce à une thermopile *que l'on met à la place de la cellule photovoltaïque*.
- Apparemment, wattmètre pas assez sensible : utiliser ampèremètre et voltmètre.

II – Conversion alternatif/alternatif : le transformateur

* Expérience "Transport de puissance par ligne à haute tension" (cf. Poly de TP) pour justifier le transport par EDF du courant par des lignes à haute tension?

Bilan de puissance du transformateur [1] p 42

- Ne pas utiliser un transformateur démontable, pour lequel les fuites magnétiques sont plus importantes.
- Détermination de la charge à utiliser. Mesurer aussi P_1 . Ne pas hésiter à changer de rhéostat pour balayer une plus grande plage de résistances.
- Mesure des pertes fer P_{fer} en secondaire ouvert. *Préciser pourquoi les pertes cuivre sont bien négligeables ici*
- Mesure des pertes cuivre P_{Cu} .
- Vérifier que $P_1 \approx P_2 + P_{\text{fer}} + P_{\text{Cu}}$.

Avec le dispositif présenté précédemment, on obtient des tensions alternatives adaptées à différents usages. Mais comment obtenir, si on le souhaite, une tension continue à partir des 220 V fournis par EDF?

III – Conversion alternatif/continu

Plaque redressement-filtrage

- [N047] — La présenter pas à pas, en suivant la notice. *Slide* pour expliquer?

- Utiliser des câbles de couleurs différentes pour chaque étage, c'est plus visuel.
 - Mesure de la résistance de sortie, selon le temps
 - simplement avec les résistances incluses de 100 Ω et 10 Ω
 - ajustement avec une boîte AOIP de 10 à 100 Ω
- On a (diviseur de tension)

$$U = \frac{R}{R + R_s} e$$

- * Taux d'ondulation avec un voltmètre

Remarque : lorsque cette "alimentation stabilisée" débite dans une charge, la valeur de la tension diminue progressivement, sans doute à cause d'une forme de décharge du condensateur de sortie. Il semble que le mieux soit d'attendre une minute pour atteindre une forme de régime permanent. *On pourrait utiliser un AO en suiveur, mais ce serait dommage d'avoir besoin d'une alimentation stabilisée extérieure... pour construire une alimentation stabilisée!*

22 Amplification de signaux ◊

Matériel

- Transistors de puissance
- Alimentation stabilisée
- Câbles, câbles, câbles
- Condensateurs électrochimiques
- Oscilloscope
- Boîtes à décades de résistances

Références

[1] *Dictionnaire de physique expérimentale, Tome III – L'électronique*, D. Aubert.

[2] *Expériences d'électronique*, R. Duffait.

Problématique de l'amplification de puissance. Exemples du micro + haut-parleur. _____

Exp : manip effet transistor?

1) Amplification de tension

[2] p 121

Montage émetteur commun

- Attention au sens de branchement des condensateurs électrochimiques (en résumé : tous les + vers le transistor)
- Alimentation stabilisée pour les 10 V
- Montrer la proportionnalité $A_v \propto R_c$
- Mesure de la résistance de sortie par un ajustement
- Mesure de la résistance d'entrée par la méthode de la tension moitié (utiliser un voltmètre différentiel MX 579)
- *Valeurs tabulées?*

2) Amplification de courant

Montage Push-pull

- Calcul du rendement
- Résistances d'entrée et sortie
- Gestion des distorsions

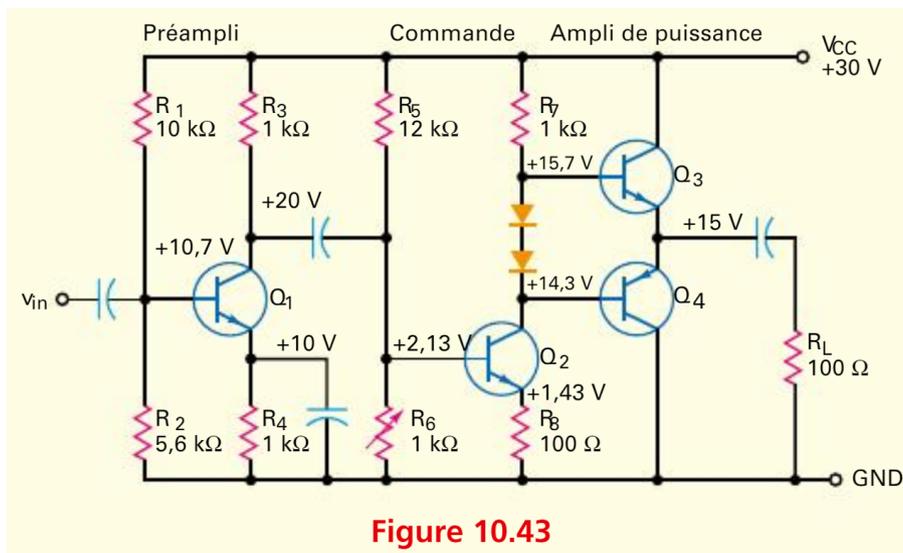


Figure 10.43

23 Mise en forme, transport et détection de l'information

Matériel

- Oscilloscopes (*4)
- GBF bleu (*2), GBF interfacé (*2), GBF ultramoderne (≥ 2)
- Câbles, câbles, câbles
- Câble coaxial 100 m + potentiomètre de fin de ligne
- Boîte à décades de résistance et de capacité

Société moderne = société de l'information. On veut transmettre un signal numérique (des 0 ou des 1) : protocole NRZ (Non Return to Zero) \rightarrow codage par des créneaux $\pm U$.

Mais pour transmettre cette information, on doit utiliser des ondes électromagnétiques de fréquence bien plus élevée \rightarrow nécessité d'une modulation.

I – Modulation d'un signal

Discuter les différentes modulations possibles sur une sinusoïde : amplitude, fréquence et phase.

Modulation de fréquence

[Duffait]

- Explication du principe. Utiliser un signal de modulation sinusoïdal.
- FFT à l'oscilloscope. Vérification de la règle de Carson (utiliser un fichier Excel).
- Si on utilise les créneaux pour moduler, le spectre FFT est plus compliqué. On utilise donc une sinusoïde comme "signal-type" à transmettre. Cela modélise d'ailleurs un signal sonore si la fréquence est entre 20 Hz et 20 kHz.

Maintenant, il s'agit de transmettre ce signal modulé sur de longues distances. Étudions la propagation filaire, avec l'exemple du câble coaxial.

II – Transport du signal

Câble coaxial

- Mesure de la vitesse de propagation, comparaison à la vitesse théorique (mesures au LCR-mètre).
- Mesure de l'atténuation.
- * Discuter de l'impédance? (pour avoir une valeur tabulée)

Une fois le signal modulé récupéré, comment remonter au signal d'origine?

III – Démodulation de l'information

Dire qu'il existe différents systèmes : détection de crête, détection synchrone... La boucle à verrouillage de phase présentée permet de plus (on ne le fera pas ici mais c'est possible) de récupérer la fréquence de la porteuse si elle n'est plus transportée.

Boucle à verrouillage de phase

- Expliquer *précisément et pédagogiquement* son fonctionnement.
- Plage de verrouillage, plage de capture.
- Brancher le signal modulé : on obtient des créneaux plus ou moins déformés.
- Évaluation du nombre maximal de bits par seconde que l'on peut transmettre ainsi.
- *Attention* : utiliser comme GBF3 un tout nouveau GBF, et comme GBF2 un interfacé ou un super moderne (histoire que la roulette soit bien).

Rappeler qu'il existe d'autres manière de moduler (modulation d'amplitude notamment), et de démoduler.

Ouvrir sur les méthodes actuelles de transmission de l'information.

24 Signal et bruit

Matériel

- Oscilloscope (* 3)
- GBF (* 3)
- Manipulation bruit thermique d'une résistance + potence + noix et pinces
- Multimètres (*2)
- Boîte de R (* 3), boîte de C
- Générateur de bruit
- Multiplieur analogique + alimentation (*2)
- Amplificateur de puissance

Références

- [1] *Électronique*, J. Neveu, Préparation à l'agrégation de physique.

Le "bruit" est la partie non désirable du signal, à opposer au signal utile que l'on cherche à acquérir. Il est dû à l'ensemble des phénomènes qu'on ne maîtrise pas, comme nous en verrons un exemple avec le bruit thermique aux bornes d'une résistance.

Lors de l'acquisition d'un signal, ces sources de bruit "perturbent" le signal observé. Mais la numérisation du signal crée une autre source de différence entre signal réel et signal numérisé : l'échantillonnage introduit un "bruit d'échantillonnage".

I – Acquisition d'un signal. Bruit d'échantillonnage.

Bruit d'échantillonnage

[1] p 123

- L'échantillonnage d'un signal associe à une valeur "vraie" une valeur codée sur le bit le plus proche (ou bien immédiatement supérieur/inférieur, ou bien autre chose), qui est donc a priori différente. Cette différence signal échantillonné / signal réel correspond à un "bruit" numérique, appelé *bruit d'échantillonnage*.
- Rampe avec GBF sur oscilloscope, utiliser différents calibres de l'oscilloscope.
- Acquérir via l'interface avec *Single*. On évalue $s_{ech}(t)$ en réalisant un ajustement de la rampe, puis on calcule

$$\langle n^2(t) \rangle = \langle (s_{num}(t) - s_{ech}(t))^2 \rangle$$

- Ajustement en fonction du pas de quantification, c'est une droite dont le coefficient directeur dépend du mode d'attribution d'une valeur à un bit (+ d'un éventuel bruit du signal réel).

On explique bien pourquoi il faut toujours choisir le calibre le plus adapté à une mesure (pour des appareils numériques). Admettons que le problème de la numérisation est relativement réglé, et tournons-nous vers les sources "classiques" de bruit. Du fait de l'agitation thermique des porteurs de charges, la tension aux bornes d'une résistance réelle est bruitée, selon

$$\langle v_b^2 \rangle = 4k_B T R \Delta f$$

II – Bruit thermique

Détermination de k_B à partir du bruit thermique d'une résistance [N 580]

- Vase Dewar d'azote liquide, glace fondante, température ambiante, eau chaude et eau bouillante.
- Connecter les différents éléments directement sans câbles coaxiaux (pour éviter de diminuer la bande passante), sauf ensuite lorsqu'on va sur l'oscillo.
- *Ne pas utiliser des câbles banane, ça fait n'importe quoi.*
- Vérifier la faible variation de R avec T (mesurer R à chaque fois, c'est pas bien difficile).
- Concernant les étages d'amplification, il s'agit d'avoir un bruit *en entrée* (pour pouvoir le comparer au bruit thermique) le plus faible possible. Pour l'AO seul, il y a une contribution en tension et une en courant, qui est très souvent complètement négligeable. Les résistances du montage qui ressemblent à un amplificateur non-inverseur jouent aussi (et les C sans doute, mais je ne sais pas à quoi ils servent hormis fixer la bande passante...).

L'ajustement pour donner k_B peut donner une valeur assez éloignée. . .

Dans de nombreuses applications (notamment en astronomie), le signal peut être littéralement noyé dans le bruit. Comment le récupérer? On présente ici une technique, tout à fait idéalisée pour des besoins pratiques : la détection synchrone.

III – Récupération d'un signal par détection synchrone

[Duffait p 220]

Signal + bruit, détection synchrone

- Utiliser un GBF + diviseur de tension (pour avoir à la fois un signal faible – le "signal utile" – et un signal fort – bien pratique pour la détection synchrone).
- Générateur de bruit + signal → amplificateur $\times 10$ pour que la détection synchrone fonctionne bien.
- Montrer l'allure du signal complètement noyé dans le bruit (avant amplification), ainsi que sa FFT. *Calcul du rapport signal/bruit.*
- Montrer (*ajustement*) que la composante continue de la tension de sortie vérifie $V_s = A \times V_e + B$ où le signal d'entrée est $V_e \cos(\omega t)$.
- Éventuellement faire une modulation d'amplitude du signal (multiplieur après le pont diviseur de tension).

Le bruit est bien souvent un parasite dont on cherche à se débarrasser, cf. par exemple les mesures en astronomie où il faut dépouiller le signal utile de toutes les sources de bruit.

Cependant il peut parfois s'avérer fort utile : déclenchement d'oscillations, amélioration de la qualité d'un signal (requantification avec inquiétude, cf. *dither*).

25 Mesure des fréquences temporelles (domaine de l'optique exclu)

Matériel

- Plaquette de modélisation du principe de fréquencemètre, alimentation 8 V
- GBF (Metrix bleu *3, ultramoderne *1)
- Oscillateur à quartz (assez récent si possible)
- Multiplieur avec alimentation, oscilloscope
- Résistances (*4, 2 AOIP * 10 kOhm et 2 boîtes à décades), Capacités (*2) + multimètre
- Dispositif effet Doppler, règle en métal
- Thermomètre (pour c_{son})

Références

- [1] *Transistor – Multimètre*, TP de la préparation à l'agrégation de physique, Montrouge.
- [2] *Dictionnaire de physique expérimentale, Tome IV*, Quaranta.
- [3] *Ondes II*, TP de la préparation à l'agrégation de physique, Montrouge.

Partir de la définition de la seconde. On a une base de temps, première idée : compter le nombre d'occurrences du phénomène par seconde, c'est la fréquence! _____

I – Mesure par comptage

Principe du fréquencemètre [N448]

- On peut utiliser le monostable inséré (porte de 1 s).
- Montrer que si $f > 100$ Hz, problème. *Selon Mylène, repliement de spectre, mais il peut surtout s'agir du fait que l'on a pas assez de bits. . .*
- On peut aussi utiliser sa propre porte pour étudier la précision.
- Comparer avec une FFT à l'oscillo?

II – Mesure électrique

Pont de Wien-Robinson [2] "Ponts de mesure en alternatif"

Idée des mesures par comparaison : on se ramène à une fréquence assez faible (la différence de fréquences), que l'on peut mesurer avec précision. _____

III – Mesure par comparaison

Principe de la détection synchrone (petit schéma au tableau avec des pics de FFT).

Détection synchrone : accord de deux GBF

- Comparer deux Metrix bleus, puis un Metrix avec un GBF ultramoderne (hyper stable et précis en fréquence).
- On ne peut pas vraiment utiliser les oscillateurs à quartz, qui ont vieilli et son en fait moins précis que les GBF récents.

Terminons par une application de cette technique de détection synchrone. Mesurer des fréquences peut être intéressant, mais mesurer des différences de fréquence aussi, surtout lorsque ceci est associé à un phénomène physique d'intérêt! _____

Détection synchrone : effet Doppler acoustique [3]

- Utiliser le même dispositif de détection synchrone pour les deux expériences.
- Scotcher une règle en métal.
- Bien mesurer la température pour déterminer c_{son} . *Attention, bien appuyer le message sur la mesure de fréquence et la détection synchrone!*

26 Mesure de longueurs

Matériel

- Boîtier de mesure de longueur, lentille ($f = 20$ cm), miroir triple et oscillo
- Banc optique, photodiode polarisée en inverse et lampe QI
- Laser et élargisseur, fente étalonnée, caméra CCD

Définition du mètre, importance de la mesure de longueur à toutes les échelles : étude de l'infiniment grand, production de pièces de précision à notre échelle. . .

Il est naturel de commencer par proposer une mesure de distance basée sur la mesure du temps de propagation de la lumière. _____

I – Télémétrie laser

Dispositif pour mesure de la vitesse de la lumière

- On utilise ce dispositif en supposant parfaitement connue la vitesse de la lumière (en accord avec la définition du mètre).
- Bien expliquer pourquoi on fait deux mesures avec le miroir secondaire.
- Discuter les incertitudes sur le temps de vol mesuré.

Technique utilisée pour mesurer des distances à notre échelle ou au-delà (Terre-Lune par exemple). Cependant, c'est complètement inadapté pour mesurer des longueurs microscopiques. On va alors utiliser des phénomènes physiques reliant la longueur caractéristique à une grandeur accessible à la mesure. Ici : la diffraction. _____

II – Mesure optique de longueurs microscopiques

Diffraction et fente étalonnée / cheveu

- Dans l'idéal, objet réel = cheveu; sinon démo de principe avec une fente étalonnée.
- Incertitude en x via la taille d'un pixel.
- Ajustement du sinc^2 .
- Remonter à a connaissant λ .

Passons de l'infiniment petit à l'infiniment grand. En astronomie, on utilise des "chandelles standard", objets dont on connaît la luminosité réelle et donc l'intensité lumineuse reçue directement sur la distance. _____

III – Mesure par étalonnage d'un flux lumineux

Méthode de la chandelle standard

- Bien dire qu'il s'agit d'une modélisation : on a une source ponctuelle (*il faudrait discuter cette hypothèse, par exemple en traçant $d = f(\sqrt{V})$*), si on connaît sa luminosité on peut directement déduire la distance (amplitude décroissant en $1/r$). Ici on procède à un étalonnage puisqu'on ne connaît pas l'intensité émise, mais c'est l'idée.
- Montage : sur banc optique, photodiode auto-alimentée, éclairée par une lampe QI sans condenseur.
- Courbe d'étalonnage $V = \frac{V_0}{(d-d_0)^2}$
- En déduire une distance inconnue.

Technique très différentes selon l'échelle considérée. Ouverture : microscopie (limitée par la diffraction), utilisation de nouvelles techniques (effet tunnel, microscopie électronique, etc.). _____

27 Systèmes bouclés

Matériel

- Amplificateurs opérationnels μA 741 et TL 071
- Multiplieur analogique
- Alimentations (12V * 2, 15V * 1 + celle du boîtier moteur)
- Interrupteur
- Boîtes à décades de capacités (* 3), de résistances (* 5)
- Boîtes AOIP 10, 100 et 1000
- Oscilloscope (*4)
- GBF (bleu * 2, ultra moderne * 2, interfacé * 2)
- Boîtier asservissement en vitesse du moteur [N51]
- Oscillateur à quartz (ENS 2429, N386)
- Câbles, câbles, câbles

Références

[1] *Électronique expérimentale*, Michel Krob.

Systèmes bouclés : chaîne directe et boucle de rétroaction. *Les représenter à chaque fois au tableau pour les différents systèmes étudiés.* La sortie "rétroagit" sur l'entrée, avec différents cas :

- soit il n'y a pas d'entrée extérieure, et le système auto-amplifie certains signaux bien choisis par la boucle de rétroaction;
 - soit il y a une grandeur de consigne en entrée, et la rétroaction permet d'assurer le suivi de cette consigne en adaptant le signal fourni à la chaîne directe.
-

I – Systèmes bouclés instables : les oscillateurs

Oscillateur à pont de Wien

[1] p 134

- * Étude de la boucle ouverte de l'oscillateur
 - * Pulsation de résonance, gain à la résonance et facteur de qualité.
 - Déterminer R_2 pour avoir un gain de 1.
- Démarrage des oscillations
 - On boucle le système pour réaliser l'oscillateur proprement dit.
 - Augmenter R_2 jusqu'à observer la naissance des oscillations. **Vérifier** le critère de Barkhausen.
 - Oscillations quasi-sinusoidales, le montrer avec une FFT.
 - **Ajustement** du démarrage des oscillations

$$v(t) = \lambda e^{-\alpha\omega_0 t} \sin(\sqrt{1 - \alpha^2}\omega_0 t + \varphi)$$

$$\text{où } \alpha = 1 - \frac{R_2}{2R_1} \text{ et } \omega_0 = \frac{1}{RC}.$$

- * Démarrage dans le portrait de phase?
- Régime permanent d'oscillations
 - Amplitude des oscillations en régime permanent contrôlée par V_{sat} (changer l'alimentation de l'AO pour le montrer). * Contrôle par i_{sat} avec les bons composants.
 - Passage aux oscillations de relaxation en augmentant R_2 . * FFT.

Oscillateur à quartz Un oscillateur avec un bien meilleur facteur de qualité, qui assure donc une stabilité fréquentielle incomparable. Montrer le seuil d'oscillations et que la fréquence varie très peu même en étant bien au-delà du seuil.

La rétroaction dans les oscillateurs permet d'amplifier le signal oscillant (jusqu'à un régime permanent d'oscillations contrôlé par les non-linéarités du circuit). Si à l'inverse on place une grandeur de consigne en entrée, on cherche à construire un système bouclé afin de contrôler à chaque instant le fait que la sortie respecte cette consigne, et de modifier si nécessaire l'entrée de la boucle en conséquence.

II – Systèmes bouclés stables : les asservissements

Boucle à verrouillage de phase

- Expliquer *précisément et pédagogiquement* son fonctionnement, en particulier le caractère "système bouclé".
- Plage de verrouillage, plage de capture. Tracer Δf_v en fonction de k_0 , gain du GBF3¹.
- Pour le gain du GBF3 (prendre un ultramoderne) : on fixe FréqDev, excursion en fréquence pour une tension d'entrée de 5 V. Ainsi $k_0 = \text{FréqDev}/5 \text{ Hz.V}^{-1}$.
- Changer les valeurs de R et/ou C : plage de verrouillage inchangée mais plage de capture modifiée selon la bande passante du filtre.
- *Attention* pour les plages, aller tout doucement!

* Asservissement en vitesse d'un moteur

- Détailler les différents blocs (le brancher devant le jury?)
- Attention à bien brancher toutes les masses.
- Montrer les différents dépassements et respect(s) de la consigne selon la correction.
- *Fixer toujours le même U_{moteur} pour avoir une échelle de comparaison?*

Les boucles de rétroaction permettent d'assurer le respect d'une consigne suivant différents critères (rapidité, dépassement, précision) dans le cadre d'asservissements. On peut aussi boucler le système de manière instable (amplification) et donner naissance sans entrée extérieure à des oscillations (quasi-sinusoïdales ou de relaxation). C'est un principe très utilisé... par exemple dans les lasers! ____

1. En choisissant ce tracé, on appuie sur l'importance de la boucle de rétroaction.

28 Instabilités et phénomènes non-linéaires ★

Matériel

- Elastica + masses
- Oscilloscope (*2, dont un interfacé), multimètre, LCR-mètre
- Pendule pesant, niveau à bulles
- Boîtes à décades de capacités (*2) et de résistances (*4)
- Interrupteur
- Amplificateur opérationnel + alimentations +15/-15 V et +12/-12 V

Références

- [1] *Physique non linéaire*, poly de TP.
- [2] *Électronique expérimentale*, Michel Krob.
- [3] *Systèmes bouclés*, poly de TP.

La physique non-linéaire est un domaine très riche, les non-linéarités ayant de nombreuses conséquences sur le comportement d'un système : apparition de nouvelles fréquences, existence de positions d'équilibre stables et instables, etc.

I – Réponse d'un système non-linéaire

Pendule pesant [1]

- **Remarque importante** : on équilibre le pendule sans la masse. Cependant, cela n'en fait pas pour autant un pendule simple! L'équilibrage permet uniquement d'annuler le moment du poids sur la tige, et le TMC s'écrit :

$$I\ddot{\theta} = -mgl \sin \theta$$

mais le moment d'inertie de la tige compte toujours dans I! Approximer $I \approx ml^2$ correspond à une erreur de l'ordre du % ($m_{\text{tige}} \approx m/10$ et moment d'inertie de la tige $m_{\text{tige}} l^2/12$). Une approximation d'ordre sans doute encore supérieur correspond à négliger l'épaisseur de la masse ajoutée (qui est un petit cylindre que l'on prend équivalent à une masse ponctuelle).

- Mesurer $T(\theta_0)$ pour différentes θ_0 , il faut faire un compromis sur le nombre de périodes mesurées entre précision et variation de θ_0 . On pourrait aussi faire une très longue acquisition (θ diminue à cause des frottements) et on mesure par paquets de 3-4 périodes de temps en temps.
- Incertitude sur θ_0 évaluée en regardant θ_i et θ_f sur les périodes mesurées, et $n \times T$ mesure au réticule.
- Ajustement de la formule de Borda (avec le terme d'ordre 4, nécessaire pour avoir à peu près le bon coeff en θ_0^2)

$$T(\theta_0) = T_0 \left(1 + \frac{\theta_0^2}{16} + \frac{11\theta_0^4}{3072} \right)$$

→ la période des oscillations dépend de l'amplitude

- * FFT du signal (on verrait mieux l'harmonique à $3f$ sur la dérivée, les composantes spectrales étant multipliées par f lorsqu'on dérive. Cependant la perturbation du signal acquis sur Latis-Pro - 50 Hz? - rend la dérivée numérique atroce, même après lissage) → *apparition d'harmoniques supplémentaires*

Dans ce système non-linéaire, il existe différentes positions d'équilibre, stables et instables (ce qui ne peut pas être le cas pour un système linéaire simple). Selon un paramètre extérieur, l'existence, le nombre et la stabilité de telles solutions d'équilibre peut varier : étudions-le sur l'exemple suivant. —

II – Bifurcation et ralentissement critique

L'elastica : ralentissement critique [1]

- Encadrement de la masse critique "à la main" (en posant des masses)
- Bien régler la planéité du dispositif (niveau à bulles).

- Ajustement de $T = T_0 \sqrt{\frac{\tan\left(\frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{m}{m_c}}\right)}{\frac{\pi}{2}\sqrt{\frac{m}{m_c}}}} - 1$. Obtention de m_c .
- Pour la mesure sur l'oscilloscope, ne pas oublier qu'il y a deux signaux par période.
- En toute rigueur, il faut se restreindre aux petites oscillations (sinon, comme pour le pendule $T(\theta_0)$). En pratique ce n'est pas très sensible si on se restreint à 30° max.
- *Au tableau* : bifurcation fourche.

La position $\theta = 0$, qui était stable, est devenue instable pour une valeur critique d'un paramètre (ici la masse). Cette instabilité du point de repos peut alors donner naissance à des oscillations "spontanées"!

III – Naissance d'oscillations par instabilité et saturation

Oscillateur à pont de Wien [2], [3]

1. Démarrage des oscillations
 - Augmenter R_2 jusqu'à observer la naissance des oscillations. **Vérifier** le critère de Barkhausen.
 - Oscillations quasi-sinusoïdales, * le montrer avec une FFT.
 - **Ajustement** du démarrage des oscillations (Single sur l'oscillo puis Interface_agreg)

$$e(t) = \lambda e^{-\alpha\omega_0 t} \sin\left(\sqrt{1 - \alpha^2}\omega_0 t + \varphi\right)$$

où $\alpha = 1 - \frac{R_2}{2R_1}$ et $\omega_0 = \frac{1}{RC}$. Faire l'ajustement sur peu de périodes au départ puis étendre. Avoir une montée sur une dizaine de périodes.

- Remarque : λ ne peut pas être déterminé théoriquement, il dépend des "conditions initiales".
2. Régime permanent d'oscillations
 - Amplitude des oscillations en régime permanent contrôlée par V_{sat} (changer l'alimentation de l'AO pour le montrer). *Message important : les non-linéarités contrôlent l'amplitude des oscillations.*
 - Passage aux oscillations de relaxation en augmentant R_2 . * FFT.

On a vu de nombreux exemples du rôle des instabilités et des non-linéarités dans le comportement de divers systèmes. On a observé une différence qualitative de comportement en changeant l'amplitude des oscillations du pendule, la charge sur l'Elastica ou la valeur des résistances de l'amplificateur non inverseur. Les non-linéarités ont de nombreuses autres conséquences : apparition d'harmoniques supplémentaires, phénomènes de saturation... Ces effets sont particulièrement utiles et recherchés, notamment en optique non-linéaire (on pensera à certains lasers verts).

Le pendule simple et sa "transition de phase"

On peut faire une analogie assez intéressante entre le mouvement d'un pendule simple (passage de solutions oscillantes à des solutions tournantes) et une transition de phase du deuxième ordre (ferromagnétique/paramagnétique).

En effet, on a :

$$\dot{x}\ddot{x} + \dot{x}\omega_0^2 \sin x = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\dot{x}^2}{2} + \underbrace{\omega_0^2(1 - \cos x)}_{V(x)} = C$$

Par séparation des variables, on en déduit l'expression de la période

$$\int_0^{x_{\max}} \frac{dx}{\sqrt{2(C - V(x))}} = \frac{T}{4}$$

Pour l'énergie potentielle :

— Dans le cas harmonique (petites oscillations), on a

$$-\omega_0^2 \langle x^2 \rangle = \langle x\ddot{x} \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T x\ddot{x} dt = \left[\frac{1}{T} x\dot{x} \right]_0^T - \frac{1}{T} \int_0^T \dot{x}^2 dt = -\langle \dot{x}^2 \rangle,$$

le crochet s'annulant par périodicité. Ainsi $\frac{1}{2} \langle \dot{x}^2 \rangle = \frac{1}{2} \omega_0^2 \langle x^2 \rangle$. Il y a équipartition, et l'énergie totale valant C on a pour $x \ll 1$,

$$\langle V(x) \rangle \simeq \frac{C}{2}.$$

— Pour $C \rightarrow 2\omega_0^2$, le système passe l'essentiel de son temps autour de $\pm\pi \Rightarrow \langle V(x) \rangle \simeq 2\omega_0^2$.

— Enfin pour $C \rightarrow \infty$ le pendule tourne très vite, donc $\langle \cos x \rangle \simeq 0$ et $\langle V(x) \rangle \simeq \omega_0^2$.

En traçant $\langle V(x) \rangle$ et T en fonction de C , on a les analogies suivantes :

aimantation $M \Leftrightarrow$ **vitesse moyenne** $\langle \dot{x} \rangle$ 0 dans une phase (solutions oscillantes / phase paramagnétique), $\neq 0$ dans l'autre (solutions tournantes / phase ferromagnétique) ;

capacité calorifique $C_V \Leftrightarrow$ **énergie potentielle moyenne** $\langle V(x) \rangle$ maximum à la traversée de la séparatrice / de la température critique mais continue ;

susceptibilité magnétique $\chi \Leftrightarrow$ **période** T qui diverge à la traversée de la séparatrice / de la température critique.

29 Ondes : propagation et conditions aux limites

Matériel

- Cuve à ondes + générateur, éthanol
- Pied à coulisse numérique
- Câble coaxial 100 m, potentiomètre adapté, LCR-mètre
- Oscilloscope (*3)
- Tuyau pour ondes acoustiques, émetteur + récepteur piézoélectriques
- GBF (*2, ultramodernes)

Références

- [1] *Ondes II*, TP de la préparation à l'agrégation de physique, Montrouge.
- [2] *Ondes I : Acoustique*, TP de la préparation à l'agrégation de physique, Montrouge.
- [3] *Propagation guidée des ondes acoustiques dans l'air*, René Moreau, BUP n°742.

On définit une onde progressive comme la propagation d'une perturbation, sans transport de matière mais avec transport d'énergie. La propagation d'ondes est peut-être l'un des phénomènes les plus transversaux de la physique, et on verra des exemples divers dans ce montage. _____

I – Propagation libre

On commence avec de la propagation libre (c'est-à-dire sans limitations du milieu de propagation) et dispersive : les ondes de surface.

Relation de dispersion des ondes de surface

- Mettre suffisamment d'eau permutée pour assurer $\tanh kh = 1$.
- Bien nettoyer à l'éthanol.
- Ne pas oublier le grandissement (environ 1,67). Mettre un scotch pour le mesurer.
- Ajustement pour déterminer $\gamma : k^2 = f(\omega^2/gk)$
- Mesurer plusieurs $\lambda_{\text{écran}}$ au pied à coulisse numérique.

Une onde est décrite par l'évolution (couplée dans le temps et l'espace) d'une certaine grandeur. Mais pour qu'il y ait propagation, il faut en réalité deux ingrédients : il s'agit de deux champs *couplés* qui se propagent, les gradients spatiaux de l'un étant à la source de variations temporelles de l'autre. Un concept permet de caractériser le comportement d'un milieu vis-à-vis de ce couple de grandeurs propagatives : *l'impédance*. _____

II – Notion d'impédance

Rapides considérations théoriques sur l'importance du concept d'impédance pour la propagation des ondes. Exemples (ondes mécaniques, acoustiques, électromagnétiques).

Propagation dans un câble coaxial

- Mesure de l'impédance caractéristique du câble en annulant l'onde réfléchie, ou bien en ajustant

$$U_r = U_0 \times \frac{R - Z_c}{R + Z_c}$$

- * Vitesse de l'onde, à comparer avec $1/\sqrt{\Lambda\Gamma}$
- Mesure de Λ et Γ au LCR-mètre.

La propagation d'ondes de tension dans le câble coaxial est en réalité une propagation guidée d'ondes électromagnétiques, permise par l'existence de conditions aux limites particulières. Étudions cela plus précisément. _____

III – Propagation guidée

Guide d'ondes acoustique (que l'on peut remplacer par **Ondes stationnaires dans un banc hyperfréquences**)

- [2], [3]
- Petites manipulations qualitatives (on excite différents modes, etc.)
 - Utiliser un GBF ultramoderne. Tuyau de 17 mm?
 - Penser à faire la mesure avec émetteur et récepteur accolés (sinon erreur systématique). Attention aussi à la position des piézoélectriques et la longueur du tube associé.
 - Préciser que la dispersion est ici effective et due au guidage : le milieu est l'air, non dispersif.

Ouverture : d'autres phénomènes ondulatoires non vus ici (interférences, diffraction). _____

30 Acoustique

Matériel

- GBF (*3, dont un ultramoderne), oscilloscopes (*4)
- Bobine Leybold (entre 50 et 100 mH), noyau de fer doux, ampli de puissance HP, multimètre
- Diapason, micro à effet électret
- Support élévateur (ou plutôt support simple en bois), grosses masses
- Piézoélectriques (*6, deux émetteurs deux récepteurs), dispositif effet Doppler
- Multiplieur avec alimentation, résistance et condensateur
- Guide d'ondes acoustiques

Références

- [1] *Résonance aiguë et auto-oscillation d'un diapason*, Jean Adloff, BUP n°801.
- [2] *Ondes I : Acoustique*, TP de la préparation à l'agrégation de physique, Montrouge.
- [3] *Propagation guidée des ondes acoustiques dans l'air*, René Moreau, BUP n°742.
- [4] *Ondes II*, TP de la préparation à l'agrégation de physique, Montrouge.

Ondes acoustiques : propagation couplée de la surpression et de la vitesse. Équation de propagation : d'Alembert, associée à une certaine célérité c_s .

On va d'abord s'intéresser à un mode de production d'ondes acoustiques (qui sont des ondes mécaniques), puis on mettra en évidence différentes propriétés ondulatoires : la propagation d'abord, puis l'effet Doppler avant de s'intéresser au guide de telles ondes.

I – Production d'ondes acoustiques

Résonance du diapason [1], [2]

- Fixer le diapason au sol du mieux possible.
- En préparation, diagramme de Bode à la main autour de la résonance.
- Devant le jury, **prise d'un point**. Risque fort de problème pour le point. Se ramener à un ratio avec la valeur maximale (et croiser les doigts).
- **Ajustement** pour retrouver $f_0/2$ et Q (selon le BUP [1], ajustement par une résonance en position). Laïus sur le fait que l'oreille ne perçoit pas une si petite différence avec 440 Hz.
- * Effet non linéaire : exciter à 440 Hz, ça résonne!
- Bien lire [1].

Maintenant que l'on a vu un mode de production d'ondes, étudions leur propagation dans l'air. La caractéristique première qui va nous intéresser : la célérité.

II – Propagation libre d'ondes acoustiques

1) Mesure de la vitesse du son dans l'air

- Utiliser un banc optique, tant qu'on y est autant être précis.
- Deux modes de mesure possibles : les croisements des sinusoïdes (opposition de phase) ou XY.

Étant donnée une onde acoustique, qui se propage à une vitesse donnée, on a les phénomènes classiques associés, dont l'effet Doppler.

2) Effet Doppler acoustique

[4]

- Dire qu'il s'agit d'un mode de fonctionnement des radars.
- Bien scotcher une règle en métal.
- Là encore, mesurer la température!

Jusqu'à présent, on n'a étudié que la propagation libre des ondes acoustiques, donc sans se préoccuper des conditions aux limites. Ces ondes sphériques ont une amplitude qui décroît en $1/r \rightarrow$ pas ouf pour le transport d'informations! La "solution" : guider les ondes. _____

III – Propagation guidée

Guide d'ondes acoustique [2], [3]

- Petites manipulations qualitatives (on excite différents modes, etc.)
- Utiliser un GBF ultramoderne. Tuyau de 17 mm?
- Penser à faire la mesure avec émetteur et récepteur accolés (sinon erreur systématique). Attention aussi à la position des piézoélectriques et la longueur du tube associée.

Ouverture : instruments de musique ; importance du choix du matériau, adaptation d'impédance, perce pour les instruments à vent. . . _____

31 Résonance †

Matériel

- GBF (*3, dont un interfacé), ampli de puissance HP (*2)
- Oscilloscope (*3, dont un interfacé), multimètre (*2)
- Câbles, câbles, câbles
- Boîte de condensateurs (*2), bobines Leybold (deux identiques, une troisième entre 50 et 100 mH), noyau de fer doux
- Boîtes de résistances (*3)
- Diapasons (*2), micro à effet électret
- Support élévateur, masses; potence pour accrocher le second diapason, cristalliseur d'eau

Définition rapide : maximum de l'amplitude de la réponse à une excitation (avoir à l'esprit la notion de transfert d'énergie).

On va d'abord étudier un système dont on connaît bien les résonances et qui est relativement adaptable : le circuit RLC série. On se tournera ensuite vers la résonance d'un système mécanique qui présente de nombreuses similarités avec la première expérience : le diapason. Enfin on étudiera la relation entre nombre de degrés de liberté et résonance(s).

I – Circuit RLC série

1) Résonance en intensité

Mesure de la tension aux bornes de R' . Mise en évidence rapide de la résonance.

Mesure de f_0 en mode XY (utilisation du déphasage nul).

Résonance toujours au même endroit selon la valeur de Q (le montrer en wobulation), la bande passante évolue.

2) Résonance en tension

Inversion de R' et C . **Diagramme de Bode** par interfaçage numérique. Petits diagrammes pour montrer la résonance ou non selon la valeur de Q . Dans le cas résonant, **ajustement** pour trouver f_0 et Q .

Lien avec le régime libre : GBF manuel en créneaux, on observe le régime pseudo-périodique (ou apériodique, etc.).

II – Résonance du diapason

- Régime libre très long (mode *Single* de l'oscilloscope). Le faire avec le second diapason, qu'on trempera dans l'eau ensuite.
- En préparation, diagramme de Bode à la main autour de la résonance. Utiliser un multimètre plutôt qu'un oscilloscope vu qu'on veut la valeur de la tension.
- Devant le jury, **prise d'un point**. *Bien attendre la fin du régime transitoire*. Risque fort de problème pour le point. Se ramener à un ratio avec la valeur maximale (et croiser les doigts). **Ajustement** pour retrouver $f_0/2$ et Q . Laïus sur le fait que l'oreille ne perçoit pas une si petite différence avec 440 Hz.
- * Effet non linéaire : exciter à 440 Hz, ça résonne!
- Frottements (on trempe le bout du diapason dans l'eau), le régime libre dure beaucoup plus longtemps. Le faire avec un autre diapason, pour ne pas perturber le premier.

III – Résonance de circuits couplés

Circuits RLC couplés Un seul circuit alimenté, deux bobines Leybold identiques. On observe les différentes résonances par wobulation.

32 Couplage des oscillateurs

Matériel

- GBF (*2), ampli de puissance HP
- Oscilloscope (*2)
- Transformateurs d'isolement (*2)
- Câbles, câbles, câbles
- Boîte de condensateurs (*2), deux bobines Leybold identiques
- Bobines de Helmholtz
- Pendules couplés
- Plaquette LC

Références

- [1] *Dictionnaire de physique expérimentale Tome IV - L'électricité*, Quaranta.
[2] *TP Résonance – Oscillateurs couplés*, Préparation à l'agrégation de physique, Montrouge.

Deux types de couplage étudiés dans ce montage : élastique/capacitif et inertiel/inductif (avoir à l'esprit en permanence l'analogie électro-mécanique).

Message important : il y a autant de modes propres (donc de fréquences de résonance) que de degrés de liberté. On va étudier à la fois des régimes libres et des résonances, qui sont des outils particulièrement adaptés pour observer le couplage.

I – Couplage inductif : circuits RLC

Circuits RLC couplés par mutuelle inductance

- * Mise en évidence, par wobulation, des deux fréquences de résonance.
- Excitation du mode symétrique ou antisymétrique.
- Obtenir f_+ et f_- , tracer $\theta = f(d)$ ou $M = f(d)$.
- On peut utiliser les bobines de Helmholtz, ou bien deux bobines Leybold dont on contrôle la distance.

II – Couplage élastique : pendules oscillants

Pendules pesants couplés

- Qualitativement : existence de deux modes, partage d'énergie entre les deux.
- Vérification de la formule des battements.
- Ajuster sur une petite portion de la courbe. Si ça ne marche pas, ne pas trop insister et compter les périodes.
- Attention, la période réelle des battements est deux fois plus grande que celle mesurée.

III – Augmentation du nombre de degrés de liberté

Les différentes cellules LC sont couplées par des condensateurs, c'est donc un couplage élastique/capacitif.

[N40] **Plaquette LC** On augmente le nombre de degrés de liberté. * FFT et ajustement □

$$\omega_p^{(N)} = 2\omega_0 \left| \sin \left(\frac{\phi_p^{(N)}}{2} \right) \right|$$

où $\omega_0 = 1/\sqrt{LC}$ et $\phi_p^{(N)} = p \frac{\pi}{N+1}$. Peut-être faire attention à l'effet des résistances, cf. notice.

1. Remarquons que pour $N = 2$, on retrouve bien les résultats de couplage élastique de deux oscillateurs avec $p = 1$: $\phi_1^{(2)} = \frac{\pi}{3}$ et $\omega_1^{(2)} = \omega_0$.

33 Régimes transitoires †

Matériel

- Laser, lentille cylindrique, mélange glycérol-eau, supports élévateurs, écran et papier millimétré.
- GBF + ampli de puissance
- Boîtes à décades de R (*4), boîte AOIP *100 et *1000
- AO avec alim (en prendre plusieurs, plutôt un μA 741)
- Câbles, câbles, câbles
- Boîte de condensateurs (*3), Bobine (Leybold ou à décades)
- Oscilloscope (*2, dont interfacé), multimètre

Références

- [1] *Électronique expérimentale*, Michel Krob.
- [2] *Fluides - Capillarité*, poly de TP.
- [3] *Systèmes bouclés*, poly de TP.

Régime transitoire = période de passage entre deux régimes stationnaires.

- Différentes échelles de temps : on l'illustrera sur des phénomènes de diffusion (lents) et sur la réponse indicielle d'un circuit RLC
 - Pas forcément des états d'équilibre : on peut, par instabilité, arriver vers un régime oscillant fixé par les non-linéarités du système (exemple avec l'oscillateur à pont de Wien)
-

I – Phénomènes de diffusion

Diffusion du glycérol dans l'eau [N 569], [2]

- Lancer l'expérience un peu moins d'une heure avant l'arrivée du jury.
- Verser le glycérol *lentement*!
- Ajustement de la déviation

$$z = \frac{A}{\sqrt{t - t_0}}$$

$$\text{où } A = \frac{(n_g - n_e)c_0 d}{2\sqrt{\pi D}}$$

- Valeurs tabulées dans la notice (N 569)
- Discuter l'origine du paramètre t_0 (= temps initial fictif qui correspondrait à la condition initiale théorique de deux couches parfaites glycérol/eau)

Régime transitoire long : plusieurs minutes voire l'heure. Passons, en changeant complètement de système, à des régimes transitoires bien plus courts (et ajustables par l'expérimentateur!).

II – Régimes transitoires d'un système linéaire d'ordre 2

Régimes transitoires d'un RLC série

- Réponse indicielle : montrer qualitativement les trois régimes en augmentant R . (Entrée : créneau de fréquence $\sim 10\text{Hz}$)
- Ajustement du régime pseudo-périodique :

$$u(t) = Ae^{-\frac{\omega_0}{2Q}t} \cos\left(\omega_0\sqrt{1 - \frac{1}{4Q^2}}t + \varphi\right)$$

Comparaison de Q mesuré et attendu.

- Valeurs : cf. Drive. Mettre un ampli de puissance $\times 1$ pour la résistance de sortie du GBF
- Éventuellement discuter en termes de "valeur de commande" et de dépassement; en lien avec le temps de réponse d'un système.

Dans les cas précédents, on a une situation initiale hors-équilibre, et le système transite (pendant le fameux "régime transitoire") vers un état d'équilibre.

Mais ce n'est pas une description pleine et entière des régimes transitoires. On va terminer avec un exemple de système quittant spontanément son état de repos (par instabilité) vers des oscillations quasi-sinusoidales.

III – Naissance d'oscillations par instabilité

Oscillateur à pont de Wien

- La condition de Barkhausen n'est pas intéressante ici, la présenter simplement dans le cadre de l'explication du dispositif.
- Pseudo-période et incrément logarithmique.
- Incertitudes : pour α ,

$$\alpha = -\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4\pi^2}{\delta^2}}} \implies \frac{1}{\alpha^2} = 1 + \frac{4\pi^2}{\delta^2} \implies \frac{\Delta\alpha}{|\alpha|^3} = 4\pi^2 \frac{\Delta\delta}{\delta^3}$$

Pour ω_0 , on a $\omega_0 \simeq \frac{2\pi}{T_{pp}}$ donc l'incertitude relative se propage.

34 Phénomènes de transport

Matériel

- Laser, lentille cylindrique, mélange glycérol-eau, supports éleveurs, écran et papier millimétré.
- Bain thermostaté, alimentation stabilisée, ampèremètre, voltmètre, fil de cuivre, thermocouple.
- Dispositif conduction thermique (barreau de cuivre, alimentation, ampèremètre, deux thermocouples)

On distingue trois classes de phénomènes de transport : la convection (déplacement macroscopique de matière, transportant avec elle la grandeur extensive d'intérêt), la diffusion (transport de proche en proche, à l'échelle mésoscopique) et le rayonnement (cas particulier du transport d'énergie via des ondes électromagnétiques).

Au cours de ce montage, on va se concentrer sur les phénomènes de diffusion, plus accessibles à l'expérience (pour des mesures quantitatives) et à eux seuls extrêmement riches, par exemple en analogies.

I – Diffusion de particules

Diffusion du glycérol dans l'eau [N 569], [2]

- Lancer l'expérience un peu moins d'une heure avant l'arrivée du jury.
- Verser le glycérol *lentement*!
- Ajustement de la déviation

$$z = \frac{A}{\sqrt{t - t_0}}$$

$$\text{où } A = \frac{(n_g - n_e)c_0 d}{2\sqrt{\pi D}}$$

- Valeurs tabulées dans la notice (N 569)
- Discuter l'origine du paramètre t_0 (= temps initial fictif qui correspondrait à la condition initiale théorique de deux couches parfaites glycérol/eau)

On fait parfois la distinction entre diffusion et conduction, le dernier terme ne s'appliquant qu'en régime stationnaire. En régime stationnaire justement, on peut établir une analogie parfaite entre conduction électrique et thermique par exemple, ces deux phénomènes étant particulièrement observables dans les métaux.

II – Conduction dans les métaux

Conduction électrique

- Dire qu'il faut une mesure 4 points à cause des résistances de contact, garder le reste pour les questions.
- Prendre les points en température descendante, ne pas hésiter à ajouter de l'eau froide pour diminuer la température.
- Utiliser une alimentation en source de courant.
- *Si ça ne marche pas, utiliser à la place une résistance à fil de platine, c'est pareil.*

Conduction thermique Dire qu'on néglige les pertes (notamment à l'entrée), donc probablement λ surestimée.

* Loi de Wiedemann-Franz.

Ouverture : convection et rayonnement.

35 Moteurs

Matériel

- Moteur de Stirling + balance + éthanol + oscilloscope + manomètre différentiel
- Moteur asynchrone (+ wattmètre + 3 multimètres différentiels)
- Moteur didactique à courant continu + alimentation stabilisée + câbles

Remarque générale

Expliquer le principe de fonctionnement de chaque moteur. Comme dit le jury : "Il est important que les candidats, face à un moteur, soient à même d'expliquer pourquoi il tourne".

Références

[1] *Moteurs*, Travaux Pratiques – Préparation à l'agrégation de physique (Montrouge).

Principe d'un moteur : convertir une énergie électrique/chimique... en énergie mécanique.
Dispositifs omniprésents dans la vie quotidienne : moteurs thermiques (dans les voitures par exemple), électriques (outillage, TGV, métro).

I – Étude d'un moteur thermique

Détermination du rendement du moteur de Stirling

- Peser la quantité d'éthanol au départ et à la fin : on en déduit la valeur de la puissance fournie $\mathcal{P}_f = \frac{\Delta m \times \Delta_{\text{comb}} h}{\Delta t_{\text{comb}}}$. Selon [1], $\Delta_{\text{comb}} h = 25 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$.
- Allumer le moteur juste après la pesée, comme ça il se met à fonctionner assez vite.
- Bien expliquer comment on mesure P et V (étalonnages).
- Acquisition de P et V à l'ordinateur. Tracé du cycle sur QTIPLOT. Calcul de la primitive, on mesure l'aire A sur plusieurs périodes. Détermination de la période en traçant le déplacement en fonction du temps. $\mathcal{P}_u = A/T$.
- Rendement (rapport de l'énergie utile $-W$ et de l'énergie consommée Q_c sur un cycle) $\eta = \mathcal{P}_u/\mathcal{P}_f$.
- Comparaison avec le rendement théorique de Stirling (*pas au rendement de Carnot!*).

De l'utilité du moteur de Stirling

Le rendement d'un moteur de Stirling est objectivement abyssal. Néanmoins, c'est un moteur simple et robuste à l'usage. Comme la combustion est ici externe, ce moteur peut être utilisé pour récupérer n'importe quelle source de chaleur extérieure qui aurait été perdue sinon. Ainsi ce n'est pas bien grave d'avoir un très faible rendement, puisqu'au moins on valorise un petit peu une énergie vouée à être perdue.

Rendement terriblement faible. Pour faire mieux : moteurs électriques!

II – Moteur asynchrone

Expliquer efficacement les différents éléments du moteur : alimentation triphasée, couple, génératrice tachymétrique...

Caractéristique de fonctionnement

- Prendre deux trois points devant le jury.
- Tracé du couple en fonction du glissement ou de la vitesse de rotation. Point de fonctionnement. Ajustement?
- **Attention** il y a deux paires de pôles donc la fréquence appliquée n'est pas 50 Hz, cf. Niard!

Rendement du moteur asynchrone

- Rajouter les points pris sur la courbe de rendement : $\Gamma(\Omega)$ et $\Gamma(\mathcal{P})$.
- Comparer la puissance nominale à la notice.
- *Comme les points sont très sensibles à la fréquence de travail, et que la butée à 50 Hz ne fonctionne plus, prendre un point identique à l'un de la préparation, et ajuster précisément la fréquence pour qu'il soit vraiment le même.*

III – * Moteur à courant continu

Tension et vitesse de rotation

- Loi $U = K\omega + Ri$, ajustement $\omega = AU + B$ car les plus grosses incertitudes sont sur ω .
- Fixer (scotch, pied à coulisse) une grosse règle en bois à la verticale, mettre deux scotchs noirs dont on connaît la distance et qui serviront de repère.
- Mesurer la résistance totale du circuit pour la comparer à la valeur de l'ajustement?

Conclure sur les avantages/inconvénients des différents types de moteurs, et leur utilisation dans la vraie vie. _____