

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

Direction des personnels enseignants

**AGREGATION EXTERNE
SCIENCES PHYSIQUES
OPTION PHYSIQUE**

Rapport présenté par Monsieur Yves Guldner
Professeur à l'Université Paris VI
Président du Jury

2000

CENTRE NATIONAL DE DOCUMENTATION PEDAGOGIQUE

« LES RAPPORTS DES JURYS DES CONCOURS SONT ETABLIS
SOUS LA RESPONSABILITE DES PRESIDENTS DE JURY. »

Composition du Jury

GULDNER Yves	<i>Professeur à l'Université Paris VI Président du Jury</i>
BOICHOT Claude	<i>Inspecteur Général de l'Education Nationale Vice-Président du Jury</i>
PIETRYK Gilbert	<i>Inspecteur Général de l'Education Nationale Vice-Président du Jury</i>
AUVRAY Loïc	<i>Directeur de recherches au CNRS</i>
BAUDIN Jean-Bernard	<i>Sous-directeur de laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure</i>
BILLY Nicolas	<i>Professeur à l'Université Evry - Val d'Essonne</i>
BRIFFAUT Jean-Noël	<i>Professeur au Lycée Brizeux à Quimper</i>
CAUCHY Didier	<i>Professeur au Lycée Descartes à Tours</i>
FABRE Claude	<i>Professeur à l'Université Paris VI</i>
FRERE Pierre	<i>Professeur à l'Université d'Angers</i>
GADET Véronique	<i>Professeur au Lycée Louis le Grand à Paris</i>
GARING Christian	<i>Professeur au Lycée Thiers à Marseille</i>
HERPIN Jean- Claude	<i>Professeur au Lycée Janson de Sailly à Paris</i>
HIMBERT Marc	<i>Professeur du CNAM, chaire de métrologie</i>
JACQUIER Philippe	<i>Sous-directeur de laboratoire à l'Ecole Normale Supérieure</i>
KAHANE Claudine	<i>Professeur à l'Université Joseph Fourier à Grenoble</i>
LE BOURHIS Jean-François	<i>Inspecteur Pédagogique Régional de l'Académie de Caen</i>
LEPEZ Jean-Marie	<i>Professeur au Lycée Faidherbe de Lille</i>
MAUHOURAT Marie-Blanche	<i>Inspecteur Pédagogique Régional de l'Académie de Paris</i>
MOULIN Pascal	<i>Professeur au Lycée du Parc à Lyon</i>
ODERMATT Philippe	<i>Professeur au Lycée Champollion à Grenoble</i>
POLICAR Clotilde	<i>Maître de conférences à l' Université Paris XI</i>
PONTY Pascal	<i>Professeur au Lycée Eiffel à Cachan</i>
ROLLEY Etienne	<i>Professeur à l' Université Paris VII</i>
VIGNE Fabienne	<i>Maître de conférences à l' Ecole Normale Supérieure de Lyon</i>

La session 2000 de l'agrégation de sciences physiques-option physique a été caractérisée par la relative stabilité du nombre de postes ouverts au concours (150 à comparer aux 154 de 1999), ainsi que par celle du nombre de candidats inscrits. Dans un contexte de diminution générale du nombre d'étudiants dans l'ensemble de la filière physique de l'enseignement supérieur (DEUG, Licence, Maîtrise, DEA...), diminution d'ailleurs observée également dans les autres grands pays industriels, cette stabilité est réconfortante pour l'avenir de notre concours. 923 candidats ont participé aux trois épreuves écrites. Le jury a proposé 312 candidats à l'admissibilité en fixant une barre à 46/120, sensiblement identique à celle de l'année précédente (45/120). Les candidats admissibles sont en majorité jeunes (entre 23 et 25 ans), ce qui est un autre élément positif pour notre discipline. La bonne formation de nombreux candidats dans les divers centres de préparation a permis comme les années précédentes d'obtenir un niveau général satisfaisant aux épreuves écrites et orales.

Comme chaque année, ce rapport donne des informations détaillées sur les attentes du jury concernant les épreuves écrites et orales et sur les critères utilisés pour l'évaluation des candidats. La difficulté du concours provient essentiellement de la nécessité de maîtriser un très vaste ensemble de connaissances de base à la fois théoriques et expérimentales en Physique et en Chimie. Ces deux disciplines étant des sciences expérimentales ouvertes sur le monde réel, une large culture incluant la connaissance des applications récentes des lois physiques et chimiques dans les domaines scientifiques, technologiques et industrielles, est indispensable pour les épreuves écrites et orales. Les présentations orales restent souvent trop formelles et éloignées de la réalité.

En ce qui concerne les leçons de physique et de chimie, le jury attend qu'un message clair et cohérent soit délivré pour chaque intitulé, démontrant ainsi la connaissance du sujet, le recul et la culture scientifique des candidats. Ce message doit guider les candidats depuis l'introduction jusqu'à la conclusion de l'exposé. La partie expérimentale et les applications doivent être suffisamment développées.

L'épreuve du montage a été en moyenne peu réussie par les candidats cette année. C'est une épreuve importante permettant de mettre en valeur le sens physique et les aptitudes expérimentales. Elle ne doit pas faire peur aux candidats. Ceux-ci présentent souvent des expériences complexes et sophistiquées qui sont imparfaitement comprises et réalisées, alors que des expériences de base plus simples et plus rentables ne sont pas présentées. Les résultats des mesures doivent être analysés de façon critique et largement discutés. Plusieurs dispositifs expérimentaux développés dans les centres de préparation sont d'un intérêt certain mais relativement délicats à manipuler et quelquefois un peu fragiles. Les candidats sont souvent désarmés devant les difficultés qu'ils rencontrent dans l'utilisation de ces dispositifs, même et surtout si ils les ont utilisés durant leur année de préparation. Nous invitons le lecteur à consulter les conseils formulés dans ce rapport à ce sujet. Enfin, les candidats ne doivent pas hésiter à utiliser les moyens informatiques d'acquisition et de traitement de données pour leurs expériences, ce qui leur permet de gagner du temps de façon significative et d'augmenter la clarté des exposés. De façon générale, nous souhaitons vivement que l'agrégation soit une vitrine attractive et non obsolète de notre discipline.

La liste des sujets de leçons et de montages pour le concours 2001 se trouvent à la fin de ce rapport. Le jury souhaitant maintenir une certaine stabilité dans les connaissances demandées aux candidats, cette liste ne comporte que peu de changements par rapport à celle de 2000. Nous avons en particulier maintenu les modifications apportées cette année en Chimie, consistant à introduire quelques leçons au niveau des classes préparatoires.

STATISTIQUES

Le nombre de places mises au concours étaient 150.

Le tableau ci-dessous donne des informations générales relatives à la sélection progressive des candidats au cours des épreuves, les valeurs de 1999 étant éventuellement rappelées à titre de comparaison.

	1999	2000
Inscrits	1572	1537
Présents aux trois épreuves	943	924
Admissibles	324 +17*	312+19*
Barre d'admissibilité	45/120	46/120
Moyenne générale du candidat classé premier	17.58/20	15.36/20
Moyenne générale du dernier candidat reçu	7.95/20	8.35/20
ADMIS	154	150

* candidats marocains et tunisiens ne participant pas à l'oral français.

REGLEMENTATION

Programme : Le programme des épreuves écrites et orales de la session 2000 est décrit dans le BO spécial n° 4 du 18 mai 2000.

Epreuves :

Les épreuves écrites comportent :

- **Epreuve A:** une composition de physique de durée 5 h (coefficient 2)
- **Epreuve B:** une composition de chimie de durée 5 h (coefficient 2)
- **Epreuve C:** un problème de physique de durée 6 h (coefficient 2)

Les épreuves orales comportent :

- Une leçon de physique (coefficient 4)
- Une leçon de chimie (coefficient 3)
- Un montage de physique (coefficient 3)

EPREUVES ECRITES

Les épreuves écrites comportent :

- **Epreuve A:** une composition de physique de durée 5 h
- **Epreuve B:** une composition de chimie de durée 5 h
- **Epreuve C:** un problème de physique de durée 6 h

Les épreuves ont eu lieu les 4 , 5 et 6 avril 2000.

composition de physique

Durée : 5 heures

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

Tout document et tout autre matériel électronique sont interdits.

À PROPOS DE L'INTERFÉROMÈTRE DE MICHELSON :

QUELQUES DÉVELOPPEMENTS ET APPLICATIONS

Le sujet comporte une question préliminaire et neuf parties . La question préliminaire et les quatre premières parties sont largement utilisées dans les parties suivantes . Les parties V à IX peuvent être traitées de façon indépendante .

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

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

Dans tout le sujet, sauf dans la partie VIII qui concerne la polarisation, on se place dans l'approximation de l'optique : la grandeur qui se propage peut être assimilée à un scalaire .

Question préliminaire .

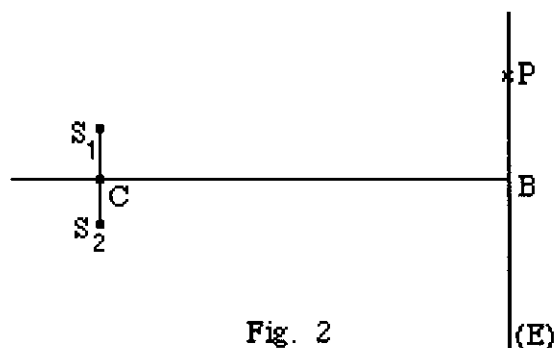
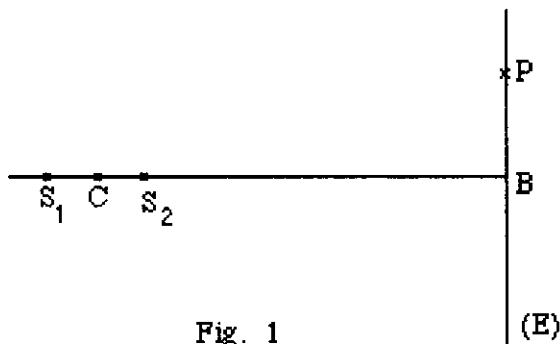
Le candidat répondra brièvement mais soigneusement à cette question et pourra ensuite avec profit utiliser les résultats obtenus pour traiter des questions ultérieures .

On se place ici dans le cas idéal de deux sources lumineuses S_1 et S_2 ponctuelles, monochromatiques, de même longueur d'onde λ et de même intensité I_0 . On pose $a = S_1S_2$ et on appelle C le milieu du segment S_1S_2 .

Les deux sources sont d'abord à distance finie .

1. 1.a Exprimer l'intensité lumineuse en P en fonction de S_1P et S_2P , et en déduire la forme générale des surfaces d'égalité d'intensité .

On utilise maintenant un écran (E) et on appelle axe du système la droite normale à l'écran passant par C et on suppose aussi en plus que S_1 et S_2 sont suffisamment éloignées du point P qui, lui, est voisin du point B, intersection de l'axe avec (E) .



1.b (voir fig. 1) On place (E) perpendiculairement à la droite S_1S_2 en B, supposé centre de l'écran (E) . Justifier la forme des franges d'interférence obtenues ?

Soit r une dimension caractéristique d'une frange . On considère la frange repérée (à partir du centre) par le numéro n , pour laquelle r vaut r_n . Exprimer r_n en fonction des données du problème (on pourra noter p_0 l'ordre d'interférence, supposé entier au point B). Commenter .

1.c (voir fig. 2) On place maintenant (E) parallèlement à la droite S_1S_2 . Quelle est la forme des franges d'interférence observées ?

Soit P un point de l'écran (E), situé au voisinage du point B . Définir et exprimer l'interfrange i en fonction des données . On pose $\overline{BP} = x$. Exprimer l'éclairement I au point P en fonction de x .

2. Un cas important est celui où les deux sources sont à l'infini: les deux ondes qui interfèrent sont alors des ondes planes de vecteurs d'onde \vec{k}_1 et \vec{k}_2 . Exprimer dans ce cas l'intensité

lumineuse $I(P)$ en P en fonction des vecteurs \vec{k}_1 , \vec{k}_2 et \vec{OP} , où O est l'origine des axes, supposée quelconque.

La suite de l'épreuve est consacrée à l'interféromètre et à l'expérience de MICHELSON.

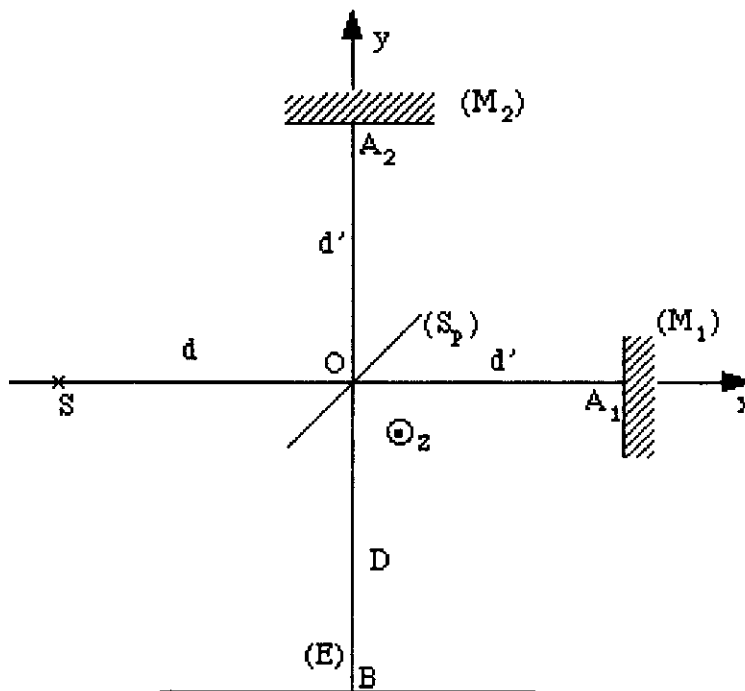


Fig. 3

L'interféromètre (voir fig. 3) est constitué de :

- deux miroirs réglables (M_1) et (M_2), dont l'un, (M_1) est susceptible de subir un mouvement de translation parallèlement à la direction Ox (appelé parfois mouvement de "chariotage");
- une lame semi-réfléchissante (Sp) (dite séparatrice), qui réfléchit la moitié de la lumière qu'elle reçoit. Cette lame est placée en O et fait un angle invariable de 45° avec les axes Ox et Oy .

Dans un premier temps, on suppose que l'épaisseur de la lame séparatrice est négligeable et qu'elle n'introduit aucun déphasage et on n'envisage pas de lame compensatrice.

L'interféromètre est dit "réglé" lorsque (M_1) est exactement orthogonal à Ox et (M_2) orthogonal à Oy , et dans leurs positions initiales (M_{10}) et (M_{20}) symétriques par rapport à (Sp). On suppose que (M_1) et (M_2) peuvent tourner autour des axes A_1z et A_2z orthogonaux au plan de la figure.

L'écran (E) est placé perpendiculairement en B à Oy . On pose $OB = D$.

Sont mises à disposition des lentilles (L_1), (L_2), (L_3) convergentes, de distances focales 0,5 cm , 20 cm , 1 m .

1 Interféromètre utilisé avec une source ponctuelle

Une source ponctuelle monochromatique de longueur d'onde λ est placée en S sur l'axe Ox . On pose : $SO = d$.

I.1 Comment peut-on obtenir *simplement* une telle source à partir d'un laser et de lentille(s) ?

I.2 On part de l'interféromètre réglé avec $OA_1 = OA_2 = d' = 10,00$ cm et on déplace (M_1) par translation d'une distance e dans la direction des x croissants .

I.2.a Faire une figure soignée et montrer qu'on observe alors des franges d'interférence en précisant la position des sources secondaires S_1 et S_2 . Comment procéder pour obtenir ces franges ?

I.2.b Quelle est leur forme géométrique? Calculer les dimensions sur l'écran des trois premières franges sombres pour $d = 10,0$ cm , $D = 10$ cm , $e = 0,5$ mm , $\lambda = 632,8$ nm .

I.2.c Montrer qu'on peut obtenir géométriquement les sources secondaires en utilisant la source primaire et les miroirs (M_2) et (M'_1) [(M'_1) est l'image de (M_1) par rapport à la séparatrice] .

I.3 On part à nouveau de l'interféromètre réglé et on fait tourner (M_1) autour de A_1 d'un angle α petit .

I.3.a Faire une figure soignée et montrer qu'on observe alors des franges d'interférence, en précisant la position des sources secondaires S_1 et S_2 . Comment procéder pour obtenir ces franges et les observer? Quelle est leur forme géométrique? Calculer la position sur l'écran des franges sombres. Faire l'application numérique pour $d = 10$ cm , $D = 10$ cm , $\alpha = 2'$, $\lambda = 546$ nm.

On suppose que les miroirs gardent la même position dans toute la question I.3.

I.3.b On remplace la source ponctuelle par une fente très fine . Comment faut-il disposer celle-ci pour obtenir des interférences sur l'écran?

I.3.c A partir du cas précédent , on élargit maintenant la fente de façon symétrique en lui donnant une largeur b . Montrer, en supposant que la source est uniformément éclairée sur sa largeur, qu'on a une superposition continue de systèmes d'interférences, ce qui conduit à une diminution du contraste. Exprimer l'intensité lumineuse sur l'écran; comment définir le contraste en fonction de b et des autres données? Justifier le terme "contraste" utilisé à propos de la grandeur ainsi définie .

Faire l'application numérique avec $b = 0,2$ mm : calculer le contraste obtenu .

I.3.d Qu'appelle-t-on cohérence spatiale d'une source? En utilisant les résultats de la question précédente, définir et calculer la largeur de cohérence de la fente .

I.3.e Existe-t-il une solution pour obtenir des interférences quelle que soit la largeur de la fente source ?

II Interféromètre utilisé avec une source large

On utilise un interféromètre réglé et on déplace le chariot portant (M_1) d'une distance e , dans le sens des x croissants .

II.1 On considère une direction de rayons issus de la source caractérisée par l'angle i avec l'axe Ox . Montrer qu'un tel rayon, dédoublé par la séparatrice, donnera à la sortie un ensemble de deux rayons parallèles .

II.2 Calculer la différence de chemin optique (ou différence de marche) δ entre ces deux rayons .

II.3 Montrer qu'en plaçant en un point de l'axe Oy une lentille convergente (L) de distance focale f' , d'axe Oy , les franges d'interférence s'observent dans le plan focal image de (L). Quelle est leur forme ?

II.4 *Application numérique* : calculer les caractéristiques géométriques des deux premières franges sombres obtenues avec une source de longueur d'onde $\lambda = 546 \text{ nm}$, pour $e = 0,5 \text{ mm}$ et en utilisant la lentille (L_3) de distance focale $f'_3 = 1 \text{ m}$.

II.5 La largeur de la source intervient-elle sur le contraste des anneaux ? Que détermine-t-elle ?

II.6 Décrire les phénomènes observés lorsqu'on déplace lentement le chariot portant (M_1) dans le sens des x décroissants .

II.7 Comment doit-on choisir les lentilles à utiliser dans chacun des cas suivants :

- a) on cherche à présenter le phénomène à toute une classe ;
- b) on désire enregistrer un interférogramme ?

Justifiez votre réponse .

III Interférogrammes obtenus avec diverses radiations

On munit maintenant la vis qui commande le déplacement du chariot portant (M_1) d'un moteur (voir fig. 3) . De cette manière , la translation du miroir (M_1) s'effectue à vitesse constante V .

On appelle $x(t)$ l'abscisse du point A_1 sur l'axe Ox . A l'instant initial $x(0) = d' - e$.

Dans le plan focal de la lentille de projection (L_2) , une photodiode placée sur l'axe Oy délivre un photocourant $I(t)$ proportionnel à l'intensité lumineuse reçue . Un enregistreur permet de tracer la courbe $I(t)$.

III.1 On éclaire l'interféromètre par un laser de longueur d'onde $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. Tracer l'allure de l'interférogramme $I(t)$ obtenu . Quelle est l'expression de sa période temporelle T ?

III.2 On utilise maintenant une lampe à vapeur de mercure "haute pression", munie d'un filtre interférentiel jaune qui laisse passer le doublet jaune du mercure, constitué de deux radiations de même intensité, de longueurs d'onde $\lambda_1 = 577 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 579 \text{ nm}$, soit $\delta\lambda = 2 \text{ nm}$.

Tracer l'allure de l'interférogramme $I(t)$.

Sur cet interférogramme, dégager deux temps caractéristiques : T analogue à celui de la question précédente et T' , et les relier aux caractéristiques des radiations étudiées et de la vitesse V imposée par le moteur . Que vaut numériquement $\frac{T'}{2T}$? Que représente ce nombre ?

III.3 En fait les deux composantes du doublet jaune du mercure sont mieux modélisées par des raies lorentziennes de même profil (c'est-à-dire de même intensité et de même largeur spectrale $\Delta\lambda = 0,1 \text{ nm}$) centrées sur les nombres d'onde $\sigma_1 = \frac{1}{\lambda_1}$ et $\sigma_2 = \frac{1}{\lambda_2}$.

Pour la raie 1 , la distribution de densité spectrale peut s'écrire : $B_1(\sigma) = \frac{B_0 (\Delta\sigma)^2}{(\sigma - \sigma_1)^2 + (\Delta\sigma)^2}$;

pour la raie 2 , de même , $B_2(\sigma) = \frac{B_0 (\Delta\sigma)^2}{(\sigma - \sigma_2)^2 + (\Delta\sigma)^2}$, les deux largeurs $\Delta\sigma$ étant supposées identiques.

III.3.a On suppose pour commencer que l'interféromètre est éclairé par la seule raie

1. Déterminer le photocourant en fonction de la différence de marche δ .

On sait que la transformée de Fourier d'une lorentzienne est une exponentielle et on admet que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos(2\pi\alpha x) dx}{(x - x_0)^2 + \beta^2} = \frac{\pi}{\beta} \cos(2\pi\alpha x_0) e^{(-2\pi|\alpha|\beta)}$$

Exprimer en fonction de V et des autres données le temps caractéristique τ de la décroissance de l'enveloppe de $I(t)$.

III.3.b L'interféromètre est maintenant éclairé par les deux raies du doublet. Donner l'allure de l'interférogramme $I(t)$ obtenu en évaluant le rapport $\frac{2\tau}{T'}$.

Proposer une méthode expérimentale pour mesurer la largeur spectrale des composantes du doublet jaune du mercure .

III.4

III.4.a Quel est le phénomène physique qui permet de justifier que le profil des raies d'une lampe spectrale haute pression peut effectivement être modélisé par une lorentzienne ? Connaissez-vous d'autres phénomènes qui contribuent à la largeur des raies spectrales ?

III.4.b) C'est l'enregistreur qui impose une limitation pour la vitesse de translation V du fait de son temps de réponse . Sachant que ce temps de réponse est de l'ordre de 0,05 seconde , calculer la vitesse V correspondante .

La vis micrométrique entraînant la translation du chariot a un pas de 0,5 mm, et elle tourne en faisant un tour en dix minutes . La condition précédente est-elle vérifiée ?

IV Franges d'égale épaisseur

L'interféromètre étant réglé, on fait tourner le miroir (M_1) autour de A_{1z} d'un angle α faible . Il est alors "réglé en coin d'air".

On éclaire avec un laser ($\lambda = 632,8$ nm) muni d'un élargisseur de faisceau donnant un pinceau de rayons sensiblement parallèles .

IV.1 Caractériser les interférences obtenues avec ce dispositif . Comment peut-on les observer ? Où doit-on placer l'écran ?

Comment doit-on choisir la lentille qui permet d'obtenir des franges d'interférence bien visibles sur l'écran ? Quelle est la forme et la disposition de ces franges ?

IV.2 On choisit $\alpha = 2'$.

Comment peut-on le plus commodément, à l'aide de l'une des trois lentilles proposées (L_1), (L_2) ou (L_3), obtenir des franges distantes de 2 mm sur l'écran (E) en conservant $d' = 10,00$ cm ?

A quelle distance de O doit-on placer cette lentille et l'écran (E) ?

IV.3 La source est toujours monochromatique. On la place dans le plan focal d'une lentille convergente de distance focale $f' = 10$ cm.

Mais cette fente possède une certaine largeur géométrique (elle est assimilable à une fente fine, de largeur b), ce qui fait que tous les rayons qui en sont issus n'ont pas le même angle d'incidence .

IV.3.a Donner les composantes des vecteurs d'onde \vec{k}_1 et \vec{k}_2 des rayons qui interfèrent après réflexion sur les miroirs (M'_1) et (M_2) , en notant i l'angle d'incidence sur (M'_1) .

IV.3.b En déduire l'intensité lumineuse correspondante et déterminer la valeur de i donnant aux franges le meilleur contraste possible .

IV.3.c Évaluer la largeur b maximale admissible pour conserver 500 franges bien contrastées et disposées de part et d'autre de l'ordre zéro .

IV.4 A l'aide d'une lampe à vapeur de sodium, on éclaire maintenant une fente fine qui sert donc de source et qui est placée dans le plan focal objet d'une lentille convergente de distance focale 10 cm .

On suppose que la lampe à vapeur de sodium délivre uniquement les deux radiations de même intensité et de longueurs d'onde $\lambda_1 = 589,0 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 589,6 \text{ nm}$.

IV.4.a Comment doit-on disposer cette fente pour obtenir des franges bien contrastées ?

IV.4.b On déplace le miroir (M_1) en le translatant dans la direction de Ox . Décrire les phénomènes observés . De combien faut-il déplacer (M_1) pour retrouver exactement le même contraste ?

V Interférences en lumière blanche

Comme précédemment , l'interféromètre est soigneusement réglé et on a fait tourner le miroir (M_1) d'un angle α supposé faible . On utilise maintenant une lampe délivrant de la lumière blanche .

V.1 Décrire le phénomène obtenu. Que se passe-t-il lorsqu'on déplace le miroir (M_1) en le translatant parallèlement à Ox ?

V.2 On dispose à la place de l'écran (question IV.2) la fente d'un spectroscopie à prisme, disposée en B parallèlement à Oz . On déplace le miroir (M_1) d'une distance e .

Qu'observe-t-on dans le spectroscopie ?

La lumière blanche utilisée étant supposée correspondre à des longueurs d'onde comprises entre 400 et 750 nm, décrire précisément le phénomène si :

a) $e = 0,02 \text{ mm}$;

b) $e = 1,5 \text{ mm}$.

V.3 On revient au dispositif de la question II : l'interféromètre est réglé, et la radiation incidente est monochromatique . On introduit devant le miroir (M_2) une lame à faces parallèles très mince de verre d'indice $n = 1,5$ et d'épaisseur e . Que se passe-t-il ?

V.4 On effectue la même expérience en lumière blanche.

V.4.a Que se passe-t-il lorsqu'on introduit la lame? Comment et de combien doit-on déplacer (M_1) pour obtenir à nouveau des franges ?

V.4.b En fait , l'indice du verre de la lame dépend de la longueur d'onde. On admet que l'indice varie suivant la loi : $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$. Comment le résultat précédent est-il qualitativement modifié ?

V.4.c Définir les trois termes: ordre zéro, frange achromatique, teinte plate, et les illustrer en utilisant les expériences décrites dans cette question V.4 . Donner en particulier l'ordre p_a de la frange achromatique en fonction de B.

V.5 On règle un interféromètre de Michelson à la teinte plate. Décrire succinctement ce réglage . On introduit ensuite devant le miroir (M_2) la lame de verre utilisée précédemment . Que doit-on faire pour retrouver la teinte plate ? Comparer avec le résultat de la question V.4.

V.6 Quelle est l'utilité de la lame compensatrice, dans un interféromètre réel ?
Pourquoi a-t-on besoin de "compenser" le chemin optique parcouru dans la lame séparatrice ?

VI Interféromètre de Twyman

On reprend le dispositif du I (source ponctuelle monochromatique) , mais on remplace le miroir (M_1) par un miroir sphérique (\mathcal{M}_1) (concave ou convexe) de rayon $R = 10$ m et d'axe Ox . On réalise $OA_2 = OA_1$.

VI.1 L'observation se fait à l'oeil nu . Quel phénomène d'interférences observe-t-on ? Déterminer la position des franges brillantes . Le résultat est-il le même pour un miroir convexe et un miroir concave ?

VI.2 On déplace (\mathcal{M}_1) dans le sens de l'axe Ox . Comment se déplacent les franges d'interférences ?

VI.3 Montrer comment un tel dispositif peut être utilisé pour détecter les défauts d'usinage d'un objectif , d'un prisme ...

VII Mesures physiques faites à l'aide de l'interféromètre de Michelson

Dans cette partie, l'interféromètre est utilisé pour réaliser des expériences mettant en jeu de faibles variations d'indice .

L'interféromètre est utilisé en "coin d'air" . Pour cela , on fait subir au miroir (M_1) une rotation autour de l'axe A_1z , dans le sens positif , d'un angle α petit ($\alpha = 10^{-3}$ rad) (voir partie IV) . La source est le laser muni de l'élargisseur de faisceau et on projette des franges verticales sur l'écran (E) à l'aide d'une lentille (IV.2) . Le grandissement est $\gamma = -10$. Le plan de l'écran est rapporté à des axes BX, BZ (B est le centre de l'écran, point conjugué du centre des miroirs, BX parallèle à Ox , BZ parallèle à Oz) .

VII.1 On produit, devant le miroir (M_1) et parallèlement à celui-ci, un jet de gaz butane dont on suppose qu'il est horizontal et que son diamètre est de l'ordre de 1 mm (ce jet peut être aisément

obtenu à partir d'un briquet à gaz). L'indice de l'air dans les conditions de l'expérience est de 1,00029, et celui du butane de 1,00062 .

Dessiner en la justifiant l'allure des franges obtenues .

VII.2 On place maintenant devant (M_1) une cellule à faces parallèles d'épaisseur $a = 1$ cm qui contient initialement de l'air ambiant ($P_0 = 1$ bar , $T_0 = 293$ K) . On suppose que l'indice de réfraction n d'un gaz est tel que $n - 1$ soit proportionnel à sa masse volumique (loi de Gladstone) .

VII.2.a Montrer que, si l'on comprime l'air de la cellule à température constante , les franges se déplacent . Déterminer le sens du déplacement et la surpression que l'on peut ainsi détecter , si l'on considère qu'il est possible d'apprécier un déplacement de franges de 0,05 interfrange . Les hypothèses seront clairement indiquées et justifiées .

VII.2.b Si l'air contenu dans la cellule est chauffé à la pression de 1 bar , montrer que les franges se déplacent également . Donner le sens du déplacement et la variation de température qu'il est ainsi possible de détecter .

VII.3 On place devant (M_1) une cellule d'épaisseur $a = 1$ cm et de largeur $a = 1$ cm , de hauteur $c = 10$ cm , divisée en deux compartiments : le compartiment inférieur ($-\frac{c}{2} < z < 0$) contient une solution diluée constituée par un solvant (s) et un soluté de concentration moléculaire C_{o2} . Le compartiment supérieur ($0 < z < \frac{c}{2}$) contient de même le solvant (s) avec le même soluté, mais de concentration moléculaire C_{o1} . A l'instant $t = 0$, on supprime la paroi qui sépare les deux compartiments . Le soluté diffuse parallèlement à l'axe Oz avec un coefficient de diffusion D . On note $C(z,t)$ la concentration moléculaire du soluté à un instant quelconque t . Le rôle de la pesanteur est négligeable .

VII.3.a L'indice de réfraction du solvant seul est noté n_s et $n(z,t)$ est l'indice de la solution diluée. On définit : $A = \left(\frac{dn}{dC} \right)_{C=0}$. Exprimer l'indice de la solution $n(z,t)$ en fonction de n_s , A et $C(z,t)$ pour une solution diluée .

VII.3.b Exprimer la nouvelle différence de marche δ en fonction de x (déplacement du miroir (M_1)) , α , $n(z,t)$ et a . Quelle est la forme des franges d'interférence observées avant qu'on supprime la paroi ?

VII.3.c Quelle sera la forme de ces franges au bout d'un temps très grand ? En fait, il existe dans ce phénomène de diffusion un temps caractéristique τ au-delà duquel les franges n'évoluent plus sensiblement . Donner l'expression de τ en fonction des données du problème .

VII.3.d On se place dans le cas où $t \ll \tau$, ce qui permet de considérer la dimension verticale de la cellule , c , comme très grande .

Quelles sont les conditions initiales $C(z , t = 0)$ et les conditions aux limites $C(z \rightarrow -\infty , t)$ et $C(z \rightarrow +\infty , t)$? Quelles sont les deux conditions aux limites en $z = 0$ pour $t > 0$?

VII.3.e La solution est de la forme suivante (E, F, G et H sont des constantes) :

$$C(z < 0, t) = E + F \int_{-\infty}^{u(z,t)} \exp(-w^2) dw$$

$$C(z > 0, t) = G + H \int_{+\infty}^{u(z,t)} \exp(-w^2) dw ; u(z,t) = \frac{z}{2\sqrt{Dt}}$$

(on admettra la forme de cette solution sans chercher à le vérifier) . Déterminer les constantes E , F , G , H en fonction des données, sachant que : $\int_0^{+\infty} \exp(-w^2) dw = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$.

VII.3.f A la date $t = 120$ s, on évalue sur l'écran rapporté aux axes BX, BZ avec un grandissement $|\gamma| = 10$ la pente $\frac{dX}{dZ}(Z = 0, t) \approx 1$ et l'écart entre les franges dans les deux compartiments $\Delta = X(Z \rightarrow +\infty, t) - X(Z \rightarrow -\infty, t) = 10$ mm En déduire l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion D et du temps caractéristique τ . Conclusion ?

VIII Interférences en lumière polarisée

Sur les bras d'un interféromètre réglé en coin d'air (voir question IV), et utilisé en lumière monochromatique de longueur d'onde λ , on introduit des lames polarisantes P_1 , P_2 , P_e , P_s ou des lames cristallines . On appelle "axe" d'une lame polarisante la direction du champ électrique de l'onde qui en sort . On suppose pour simplifier que les lames de l'interféromètre (séparatrice et compensatrice) n'agissent pas sur la polarisation de la lumière .

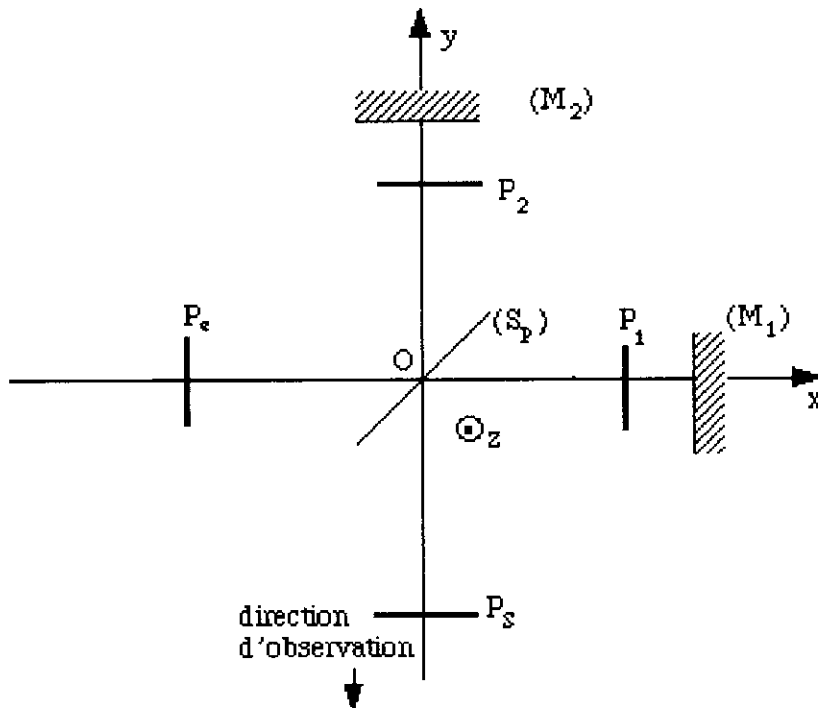


Fig. 4

L'observation est faite dans la direction indiquée sur la figure (voir fig. 4), en notant α_e , α_1 , α_2 , α_s les angles que font les axes des lames avec l'axe Oz (comptés positivement autour des directions Ox et Oy).

VIII.1 Au départ, on place seulement les polariseurs P_1 , P_2 avec leurs axes parallèles à Oz. Que voit-on ?

VIII.2 On fait tourner P_1 de $\frac{\pi}{2}$ autour de Ox. Que voit-on ? On conserve cette disposition des polariseurs croisés dans la suite de la partie VIII.

VIII.3 On ajoute la lame P_s , que l'on fait tourner autour de Oy. Calculer le contraste des franges en fonction de α_s . Pour quelles valeurs de α_s est-il maximal ? Qu'illustre cette expérience? Quel nom lui donne-t-on ?

VIII.4 On retire P_s , et on introduit P_e . Qu'observe-t-on pour une valeur donnée de α_e ? Que se passe-t-il quand on fait tourner P_e autour de Ox ?

VIII.5 On replace P_s , avec $\alpha_s = \frac{\pi}{4}$, en maintenant P_e . Que se passe-t-il quand on fait tourner P_e autour de Ox ? Comparer à l'un des cas précédents.

VIII.6 P_s est enlevé; on place le polariseur P_e avec $\alpha_e = 0$. Devant (M_1) et (M_2), on remplace les polariseurs par deux lames quart d'onde à la longueur d'onde λ telles que Oz soit bissectrice des angles entre axes lent et rapide des lames, bissectrice intérieure pour l'une et bissectrice extérieure pour l'autre. Qu'observe-t-on? Justifier le résultat.

VIII.7 Le polariseur P_e étant toujours seul utilisé avec $\alpha_e = 0$, et on place devant les miroirs (M_1) et (M_2) deux lames de quartz identiques d'épaisseur 2,5 cm et de pouvoir rotatoire $2170^\circ \cdot \text{m}^{-1}$. Qu'obtient-on à la sortie ?

VIII.8 On garde le polariseur P_e dans sa position précédente et on met sur les deux bras de l'interféromètre deux "canons" de flint (verre au plomb), de longueur 5 cm placés dans l'entrefer de deux électroaimants produisant un champ magnétique sensiblement uniforme de 0,1 T longitudinal, c'est-à-dire parallèle à la direction de propagation de la lumière, les deux champs étant opposés (voir fig. 5 page suivante). La constante de Verdet du flint est de $530^\circ \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$.

Qu'obtient-on dans la direction d'observation ? Quelle est la valeur numérique du contraste des franges ?

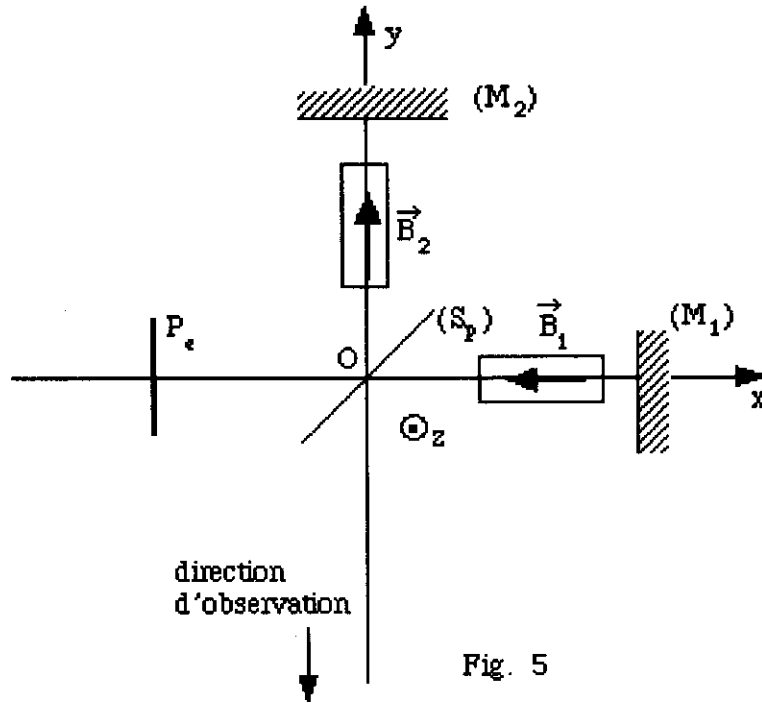


Fig. 5

IX Expérience de Michelson

IX.1 La source S étant supposée au repos dans le référentiel (R_0) , l'interféromètre de MICHELSON est animé d'un mouvement de translation rectiligne uniforme de vitesse v parallèle à l'axe des x (voir fig. 6) . On appelle (R) le référentiel lié à l'interféromètre . Pour simplifier, on note maintenant $L = OA_1 = OA_2$ la longueur commune des bras de l'interféromètre .

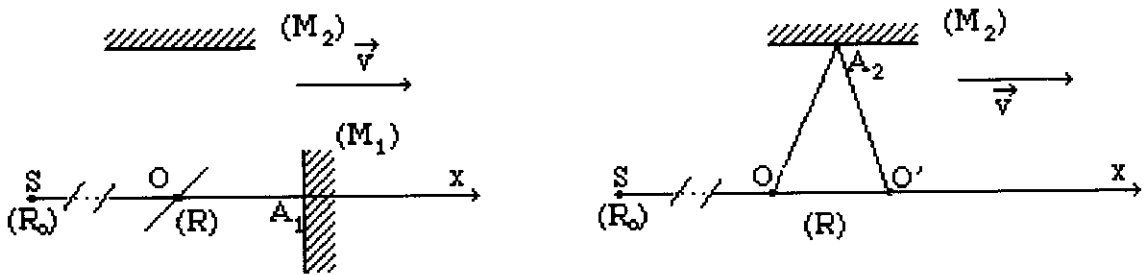


Fig. 6

IX.1a On suppose valables les lois de la mécanique newtonienne : la vitesse de la lumière se compose comme n'importe quelle vitesse , c'est-à-dire que le pinceau lumineux issu de S est animé par rapport à (R_0) d'une vitesse c et par rapport à (R) d'une vitesse tenant compte de la vitesse d'entraînement v .

A quelle(s) vitesse(s) la lumière parcourt-elle les deux trajets OA_1 et A_1O ? Calculer le temps t_1 mis par la lumière pour parcourir l'aller et retour le long de l'axe Ox .

IX.1.b Le long de l'autre bras , la lumière met le temps t_2 pour parcourir l'aller et retour. Pendant cette durée, la lumière parcourra à la célérité c le trajet OA_2O' , où O' est la position du centre O de l'interféromètre lorsque la lumière y revient . Calculer t_2 .

IX.1.c Déterminer la différence $\Delta t = t_1 - t_2$ en fonction de L , v et c , en supposant $v \ll c$. Évaluer cet intervalle de temps en choisissant pour les paramètres des valeurs réalistes . Peut-on espérer mesurer cet intervalle de temps ?

Comment peut-on tenter de s'affranchir de l'erreur due à l'inévitable inégalité des dimensions des deux bras de l'interféromètre?

IX.1.d La source S est le Soleil immobile dans (R_0) ; le référentiel (R) est lié à la Terre animée de la vitesse $v = 30 \text{ km.s}^{-1}$ par rapport au Soleil .

Les bras de l'interféromètre ont pour longueur commune $L = 20 \text{ m}$ et la lumière solaire a la longueur d'onde moyenne $\lambda = 500 \text{ nm}$.

Montrer qu'une méthode interférentielle permet de traduire cette différence Δt en terme de décalage des franges d'interférences et calculer ce décalage .

Comment peut-on envisager des longueurs de bras aussi importantes ?

L'expérience de Michelson fut maintes fois recommencée : MICHELSON (1881) , MICHELSON et MORLEY(1887) , JOOS (1930). Mais elle n'a jamais mis en évidence un décalage des franges (plus exactement, les inévitables incertitudes de mesure donnent pour v une valeur maximale très inférieure à la valeur admise).

IX.2 Qu'appelle-t-on principe de relativité en mécanique newtonienne?

Donner un argument permettant de montrer que l'électromagnétisme ne vérifie pas ce principe de relativité newtonienne, par exemple en justifiant que, si les équations de MAXWELL sont valables dans (R_0) , elles ne peuvent pas l'être dans (R) .

IX.3 L'existence d'un référentiel privilégié (R_0) , baptisé *éther* , et dans lequel la célérité de la lumière serait c , est peu satisfaisante.

L'invariance de la célérité c de la lumière permet de montrer que l'abscisse et l'instant où se produit un événement (x_0, t_0) dans (R_0) , (x, t) dans (R) sont liés par :

$$x = \gamma (x_0 - vt_0) \quad \text{et} \quad t = \gamma (t_0 - \frac{v x_0}{c^2}) \quad \text{où} \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

IX.3.a Montrer que le bras parallèle à l'axe des x , de longueur L dans (R) , a, dans (R_0) une longueur $L_0 < L$. Trouver l'expression de L_0 .

IX.3.b Le bras perpendiculaire à l'axe de x a la même longueur dans (R) et dans (R_0)
Pouvez-vous donner un argument simple permettant de justifier ce résultat ?

IX.3.c Calculer dans ces conditions les durées t'_1 et t'_2 des trajets OA_1O et OA_2O .
Conclusion ?

Rapport sur la composition de physique

Le sujet de l'épreuve A de cette année se voulait proche d'une question de cours . Il était intéressant d'axer le sujet sur l'interféromètre de Michelson dont les utilisations sont très variées ; de plus, c'est l'interféromètre étudié dans les Classes Préparatoires PC et PSI, tant du point de vue du principe que de ses réglages et ses utilisations simples en travaux pratiques. L'énoncé était sensiblement (et volontairement!) plus court que les années passées, ce qui n'a pas empêché de nombreux candidats de chercher à grappiller des points en traitant çà et là des bribes de questions, aucune partie n'étant traitée de façon significative .

Bien que les applications abordées prennent en compte d'autres domaines de la physique, il est clair qu'un candidat ne pouvait pas avoir fait l'impasse sur l'optique physique .

L'interféromètre de Michelson est maintenant décrit et ses applications sont traitées dans tous les ouvrages classiques . Il n'est souvent d'ailleurs que le prétexte commode pour illustrer les notions essentielles de l'optique physique, notamment la cohérence . De plus, son réglage est effectué dans la préparation à l'oral .

Les résultats très décevants ont surpris le jury qui s'attendait, au moins sur les parties classiques portant sur les interférences, à de meilleures copies . Les interférences sont d'ailleurs du niveau d'un enseignement moyen d'optique de premier cycle universitaire . Elles ont été certainement été revues à la faveur d'un cours d'optique de maîtrise . Il est surprenant que des candidats qui se présentent à l'agrégation n'aient pas acquis ces notions de base .

Trop de copies sont mal rédigées et mal présentées; les candidats doivent s'exprimer en écrivant des phrases simples, mais claires, avec une écriture lisible et une orthographe correcte . Le jury a enlevé des points aux copies difficiles à lire ou à comprendre .

Comme le titre l'indiquait, le sujet portait sur l'interféromètre de Michelson et ses applications . La question préliminaire introduisait de la façon la plus simple le phénomène interférentiel. La partie I décrivait les interférences non localisées, les parties suivantes portant sur les franges localisées qui sont généralement obtenues et étudiées avec cet appareil . La partie III étudiait l'application à la spectroscopie par transformée de Fourier, les franges d'épaisseur étant le thème de la partie IV . Dans la partie V, on passait à la lumière blanche . Les parties VI et VII permettaient de voir plusieurs applications, soit pour contrôler des surfaces, soit pour faire des mesures de variations de température ou de pression, soit encore pour mesurer un coefficient de diffusion . La partie VIII avait pour sujet les

interférences en lumière polarisée et enfin la dernière partie reprenait l'étude simplifiée de l'expérience de Michelson-Morley, dans le cadre classique, puis relativiste .

Notons que les parties VI, VII et VIII ont été abordées de façon significative par un petit nombre de candidats seulement .

Question préliminaire:

Cette question était posée de manière à bien mettre en évidence les notions utiles pour traiter la suite .

Il était inutile de prendre en compte le caractère vectoriel de la vibration lumineuse, ainsi qu'il était indiqué . Les calculs, souvent trop lourds, ont fait perdre un temps précieux à certains candidats . Une description géométrique, et pas exclusivement analytique, des franges permettait de les alléger .

La géométrie "longitudinale" (S_1S_2 normal à l'écran) demande un calcul approché soigné . Le développement, effectué de manière insuffisante permet à quelques-uns de conclure que "l'intensité est uniforme sur l'écran" et qu'"il n'y a pas d'interférences" .

Partie I :

Dans cette partie, les interférences sont *non localisées* , la source étant ponctuelle ; la différence de marche se calcule exactement comme dans la question préliminaire. Dans la partie suivante, la source étant large, les franges *se localisent* (à l'infini, puisque les lames équivalentes sont parallèles) . Cet état de choses est en général mal compris . C'est en fait la notion même de cohérence spatiale qui pose problème .

Ici donc, la source ponctuelle est tout simplement dédoublée, comme on peut le faire avec un dispositif comme les miroirs de Fresnel .

I.1 Une proportion très importante de candidats semble ignorer qu'un laser délivre, en première approximation, un faisceau parallèle : on trouve trop souvent "pour obtenir une source ponctuelle, il suffit de placer le laser dans le plan focal d'une lentille convergente" .La lentille de plus courte focale (on utilise souvent en pratique un objectif de microscope) est celle qui donnera le faisceau le plus élargi, donc le plus grand champ interférentiel .

I.2 Cette question est une application du préliminaire 1.b , puisque la source est ponctuelle et que les sources secondaires sont sur une même normale à l'écran. Il s'ensuit que les franges sont circulaires et que leur rayon se calcule à partir des éléments déjà obtenus dans la question préliminaire . Rappelons que l'ordre d'interférence au centre du champ n'est pas nécessairement entier .

I.3 Les sources secondaires sont maintenant décalées l'une de l'autre "latéralement"; on se trouve dans la géométrie du préliminaire 1.c . Les franges sont rectilignes, l'ordre zéro

est lui-même décalé par rapport au point B (mais ceci n'était pas demandé) . L'élargissement parallèle à Oz n'entraîne aucun brouillage, tandis que l'élargissement le long de Ox (I.3.c) va amener une diminution de cohérence spatiale .

Si la définition du facteur de contraste est en général bien connue, l'application à ce cas simple est rarement faite . Rappelons qu'il suffit de superposer les intensités des interférences obtenues avec des fentes élémentaires découpées dans la source large . De nombreux candidats ont oublié que le chemin optique entre S et son image par une association de miroirs plans est toujours nul .

La définition correcte de la largeur de cohérence est donnée peu fréquemment ; elle dépend des dimensions apparentes de la source .

Bien entendu, et c'est là le coeur du problème, on pourra obtenir des interférences avec une source *large*, à condition de les observer là où elles sont localisées . Il suffit donc d'observer dans le plan focal d'une lentille convergente pour s'affranchir des conditions de cohérence spatiale, l'interféromètre étant réglé en anneaux .

Partie II

Cette partie et la suivante précisent les conditions habituelles d'utilisation d'un interféromètre de Michelson pour réaliser des mesures spectroscopiques .

De nombreux candidats semblent penser qu'*interférences* est synonyme de *franges* . Rappelons que, même à différence de marche nulle, pour laquelle l'éclairement de l'écran est uniforme, il y a interférence : l'intensité est double de ce qu'elle serait en l'absence d'interférence .

II.1 Il s'agissait tout d'abord d'avoir compris l'équivalence de l'interféromètre avec une lame d'air (fictive) à faces parallèles;

II.2 Le calcul est classique, et les méthodes diverses...

II.3 Il faut faire remarquer que la différence de marche δ et donc l'ordre d'interférence ne dépendent que de i . Ensuite les rayons inclinés d'un même angle sur l'axe vont converger dans le plan focal sur un anneau de rayon $f i$; d'où les anneaux d'égale inclinaison .

II.5 La largeur de la source influe seulement sur l'intensité du phénomène, et non sur la largeur du champ d'interférence .

II.7 Les franges seront plus grandes (mais moins lumineuses) en utilisant une focale importante .

Partie III

Il s'agissait d'expliquer ici les interférogrammes obtenus dans divers cas . Peu de candidats ont abordée cette partie avec succès, malgré l'aide des notations: on calculait aisément la différence de marche $\delta(t)$, puis l'intensité . Trop de candidats tracent directement la courbe $I(t)$ sans faire ce calcul, parfois avec des valeurs négatives de l'intensité !

III.1 Dans ce cas simple, il ne fallait pas confondre période de l'interférogramme $I(t)$ et période de la lumière utilisée .

III.2 Beaucoup de candidats parlent dans ce cas de "battements", mais sans explications ni justification . $T/2 T$ représente le nombre de petites sinusoïdes incluses dans un fuseau des battements .

III.3 Cette question n'est abordée de façon significative que par les bons candidats . Elle permet de modéliser le profil de raie, que l'on peut donc ainsi déduire de l'interférogramme . Pour mesurer la largeur de raie et déterminer le profil, il suffit de faire la mesure de l'amplitude des fuseaux: leur décroissance en fonction du temps caractérise ce profil .

III.4 Le modèle "lorentzien" obtenu ici est associé à des raies dont la largeur est due essentiellement aux collisions; le modèle "gaussien" correspond à l'élargissement Doppler .

Cette question se terminait sur une remarque expérimentale au sujet de la vitesse (très faible) de translation du chariot . Peu de candidats s'y sont intéressés .

Partie IV

L'utilisation "en coin d'air" de l'interféromètre de Michelson pour obtenir des franges d'égale épaisseur a donné lieu à des contributions significatives d'un grand nombre de candidats; cependant la localisation n'est pas toujours connue . Les questions d'optique géométrique se résolvaient très simplement avec les formules de conjugaison de Newton, moins aisément avec celles de Descartes .

IV.3 Cette question visait à déterminer la largeur de la fente source qui permet de visualiser un nombre suffisant de franges .Elle connut peu de succès .

IV.4 Il s'agit d'observer les coïncidences et les anticoïncidences .

Partie V

Cette partie fut abordée par beaucoup . Il s'agit de décrire, mais avec précision, les phénomènes interférentiels en lumière blanche . On voit trop de phrases vagues, de descriptions trop qualitatives, de définitions erronées .

V.1 La description du phénomène est souvent trop vague .

V.2 On obtient un spectre cannelé, mais une majorité de candidats n'arrive pas aux résultats quantitatifs .

V.4 L'ordre d'interférence dépend de la longueur d'onde, puisque $p = \delta/\lambda$; si la lumière parcourt un milieu dispersif, δ lui-même dépend de λ .

Les notions de frange achromatique, de teinte plate, d'ordre 0 sont souvent confondues . Peu de candidats en proposent une définition précise, qui ne se réfère pas à un exemple très particulier .

V.6 Si le rôle de la compensatrice est généralement connu, l'utilité de cette compensation pour de la lumière polychromatique est rarement donnée .

Partie VI

Cette partie très courte voulait mettre en relief l'utilisation de méthodes interférentielles pour contrôler l'état des surfaces . Rappelons que les lames ou miroirs avec lesquels le Michelson est construit doivent évidemment être réalisés avec une précision meilleure encore (de l'ordre de $\lambda/20$ pour des appareils courants) . Les candidats n'ont que très peu abordé cette question .

Partie VII

Cette partie étudiait en fait trois applications :

VII.1 On demandait là un schéma correct sur deux points : le sens du déplacement local des franges, et l'ordre de grandeur (environ une frange) de ce déplacement . Cette question, peu abordée, donne lieu à des schémas parfois surprenants .

VII.2 Il s'agissait de montrer l'utilisation de l'interféromètre pour mesurer des petites variations de pression ou de température . Un calcul qualitatif ne suffit évidemment pas . L'air est bien sûr assimilable à un gaz parfait pour de petites variations des paramètres autour des conditions ambiantes .

VII.3 Cette question, plus longue, devait conduire à une détermination d'un coefficient de diffusion dans une solution diluée . Le phénomène de diffusion est en général assez bien connu, mais les conditions aux limites posent souvent des difficultés ; la distinction entre *conditions initiales* et *conditions aux limites* n'est pas toujours faite convenablement .

La question n'a été qu'exceptionnellement traitée jusqu'à son terme .

Partie VIII

Les questions VIII.1 et VIII.2 ont été en général traitées convenablement, bien que les justifications des réponses manquent assez souvent .Seules ces deux questions sont abordées dans une majorité de copies .

VIII.3 Des ondes incohérentes ne peuvent pas interférer .

VIII.4 Les deux états de polarisation rectiligne orthogonaux ne peuvent interférer . L'intensité est constante .

VIII.5 Il s'agit là de l'équivalent de l'expérience de Fresnel et Arago; Les interférences vont être affectées d'un contraste dépendant de α_e .

VIII.6 Les deux lames quart d'onde sont traversées deux fois ,ce qui laisse une polarisation rectiligne .

VIII.7 Les lames de quartz sont traversées deux fois; leurs effets est s'annulent .

VIII.8 Cette fois les rotations dues à l'effet Faraday s'ajoutent . Cependant la réflexion du faisceau au retour va annuler l'effet, comme à la question précédente .

Partie IX

IX.1 Les calculs de temps de parcours classiques sont en général bien exécutés . L'application numérique manque souvent;les valeurs "réalistes" sont pourtant données dans la question suivante .

La rotation de 90° de l'appareil permet de compenser les longueurs fatalement inégales des deux bras .

IX.2 Le principe de relativité n'est pas le principe de l'inertie, ni le principe fondamental de la dynamique .

IX.3 La contraction des longueurs et la dilatation des temps exigent qu'on sache effectuer une mesure de longueur ou une mesure de durée . La transformation de Lorentz, donnée classiquement pour les coordonnées spatio-temporelles d'un événement est d'un grand secours, à condition de bien préciser la nature de ces événements .

Les intervalles de temps t'_1 et t'_2 sont égaux, comme t_1 et t_2 le sont aussi . Dans le référentiel R lié à l'interféromètre, il s'agit d'un intervalle de temps propre, et le temps t' dans le référentiel R_0 dit "éther" est le temps impropre correspondant . On vérifie bien entendu la relation entre le temps propre et le temps impropre .

composition de chimie

Durée : 5 heures

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

Tout document et tout autre matériel électronique sont interdits.

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

INTRODUCTION

Cette épreuve est composée de quatre problèmes indépendants, il est vivement conseillé aux candidats de les aborder tous les quatre :

PARTIE A : Représentations thermodynamiques de la réactivité et d'équilibres entre phases pour des composés intervenant dans la chimie des matériaux.

PARTIE B : Etudes structurales de deux matériaux céramiques

PARTIE C : Etude des propriétés du complexe Fer(II)-(1,10)-phénantroline

PARTIE D : Synthèses organiques de composés cristaux liquides

Remarques importantes :

- Toutes les données nécessaires à la résolution d'un problème sont rassemblées à la fin de celui-ci.

- Le sujet comprend une annexe, comportant deux graphes à compléter, que les candidats devront joindre impérativement à leur copie.

- Du papier millimétré est mis à la disposition des candidats. S'il est utilisé, il devra être joint à la copie.

PARTIE A

REPRESENTATIONS THERMODYNAMIQUES

1. Construction et utilisation du diagramme d'Ellingham du zirconium

On se propose de construire le diagramme d'Ellingham relatif à la formation de ZrO_2 (zircon), et d'étudier les conditions de réduction de cet oxyde par le carbone.

1.1) Définir, à une température T , l'état standard d'un composé gazeux, puis celui d'un composé solide.

1.2) Donner la définition de la réaction de formation d'un corps pur composé, à une température T . Ecrire cette réaction dans le cas de ZrO_2 solide (on écrira cette réaction pour une mole de dioxygène).

1.3) Les réactions d'oxydoréduction en phase sèche peuvent être décrites au moyen de diagrammes d'Ellingham.

1.3.1) Qu'est ce que le diagramme d'Ellingham d'une réaction de formation ?

1.3.2) Quelle approximation doit on faire pour justifier l'allure d'un diagramme d'Ellingham ? Nous travaillerons dans le cadre de cette approximation pour les questions suivantes.

1.4) La figure 1 représente le diagramme d'Ellingham associé à la réaction de formation d'une mole de ZrO_2 , pour des températures comprises entre 1200 K et 2700K. Il se compose de deux segments de droites, dont les équations sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll} 1200 \text{ K} < T < 2133 \text{ K} & \Delta_r G^\circ (T) = -1086 + 0.1934 T \quad (\text{en kJmol}^{-1}) \\ 2133 \text{ K} < T < 2700 \text{ K} & \Delta_r G^\circ (T) = -1106 + 0.2028 T \quad (\text{en kJmol}^{-1}) \end{array}$$

1.4.1) Pourquoi observe-t-on un changement d'équation à la température de 2133 K ?

1.4.2) A l'aide des données thermodynamiques fournies dans le tableau, retrouver les deux équations des segments de droites données ci-dessus.

1.4.3) Justifier la continuité de la fonction $\Delta_r G^\circ (T)$ à la température de 2133 K ?

1.4.4) Justifier qualitativement le signe de la très légère variation de pente (peu visible sur le graphe) constatée à 2133 K.

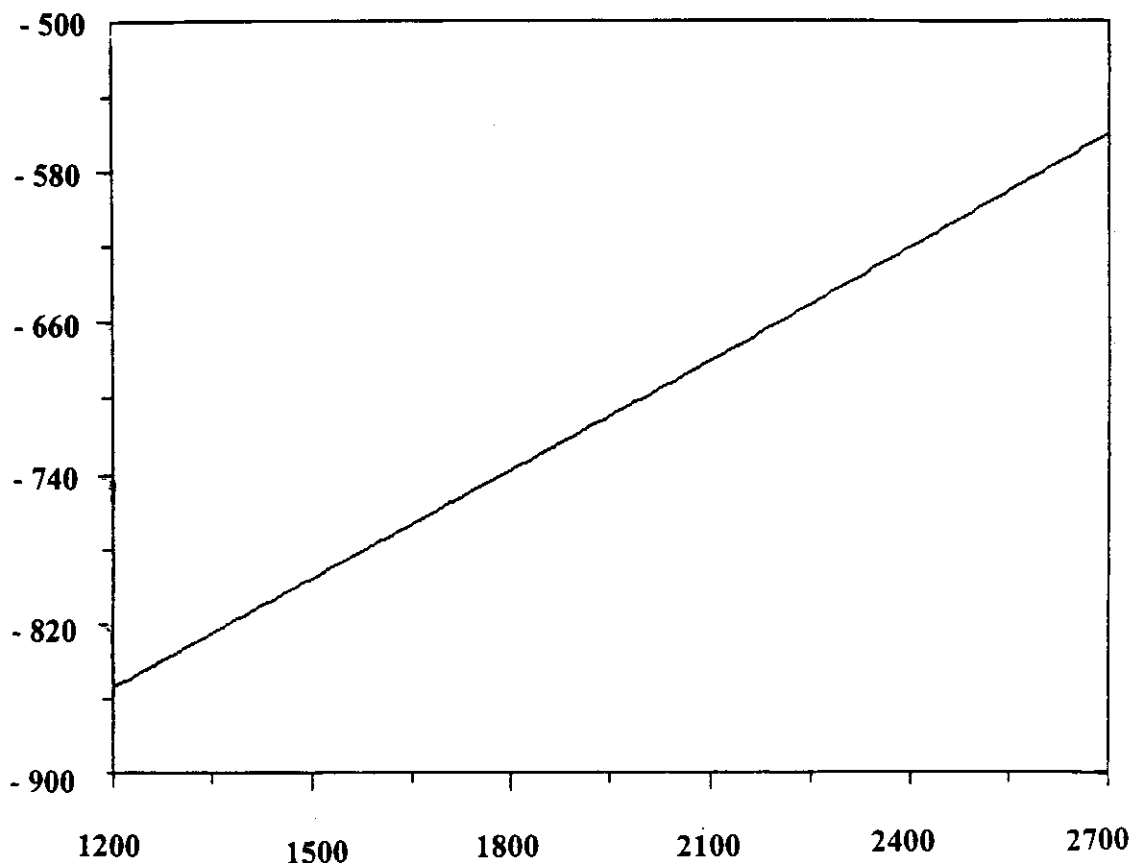
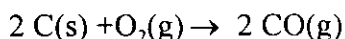


Figure 1
Diagramme d'Ellingham du zirconium
 $\Delta_r G^\circ(T)$ en kJ.mol^{-1} ; T en Kelvin

1.5) Tracer sur le même graphe que précédemment, **fourni sur la feuille annexe**, le diagramme d'Ellingham correspondant à la réaction :



On utilisera les données thermodynamiques fournies dans le tableau et on donnera l'équation de la droite tracée.

1.6) On envisage la réduction de la zircone en zirconium par le carbone solide, avec formation de monoxyde de carbone gazeux. On se place dans des conditions où les réactifs et les éventuels produits en phase condensée sont placés dans une atmosphère constituée de monoxyde de carbone pratiquement pur, sous une pression totale de 1 bar, et considéré comme parfait.

1.6.1) Ecrire l'équation bilan de la réaction de réduction envisagée, relative à une mole de ZrO_2 (zircone).

1.6.2) Définir et déterminer la variance du système physico-chimique envisagé. Dans quelles conditions de température peut-on envisager l'équilibre entre tous les constituants ?

1.6.3) Donner l'expression de l'affinité chimique de la réaction de réduction de la zircone en fonction de la température, en déduire les possibilités d'obtention de zirconium selon la température.

1.6.4) Sous quelle forme physique obtient-on le zirconium ?

1.7) Dans l'industrie, on préfère préparer le zirconium en réduisant $ZrCl_4$ par le magnésium, à 1123K. Quels sont les avantages du procédé choisi, par rapport à la réduction directe de la zircone par le carbone ?

2. Etude du diagramme binaire $SiO_2-Al_2O_3$

La Figure 2 représente le diagramme binaire $SiO_2-Al_2O_3$, relatif aux équilibres liquide-solide (pression totale : 1 bar).

On a porté en abscisse la fraction molaire en alumine et en ordonnées la température en degrés Celsius.

Les coordonnées des points indiqués dans le diagramme sont les suivantes : **A** (0.08 ; 1595), **B** (0.3 ; 1750), **C** (0.4 ; 1810) , **D** (0.6 ; 1850), **E** (0.67 ; 1840). On suppose que les solides envisagés sont non miscibles et qu'il y a miscibilité totale en phase liquide.

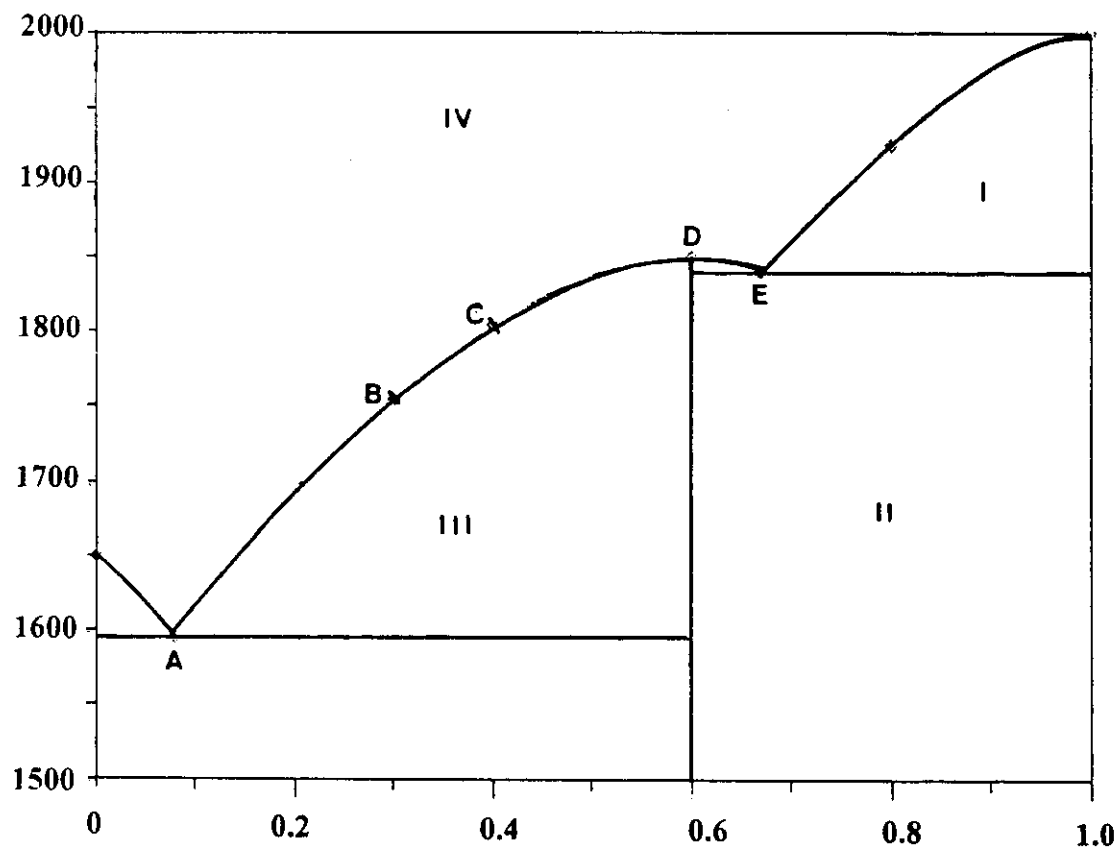


Figure 2
Diagramme binaire liquide-solide pour le mélange $SiO_2-Al_2O_3$
(en abscisse : fraction molaire en alumine, en ordonnée température t en °C)

2.1) Etude préliminaire.

2.1.1) Dans le cas d'un mélange binaire, montrer, à partir d'un calcul de variance, que l'on ne peut envisager l'équilibre, à pression constante, entre deux phases solides et le liquide que pour un seul point du diagramme.

2.1.2) Comment nomme-t-on ce type de point ? Quels sont les points du diagramme possédant cette propriété ?

2.2) Le domaine IV est séparé des autres domaines par une courbe.

2.2.1) Comment nomme-t-on la courbe séparant le domaine IV des autres domaines du diagramme ?

2.2.2) Quelle variation représente-t-elle ?

2.3) Le diagramme proposé fait intervenir un composé défini.

2.3.1) Donner brièvement une signification de ce terme.

2.3.2) Donner la composition du composé défini, sous une forme $(\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ (**On prendra x et y tels que $x+y = 1$**). Quelle est sa température de fusion ? Ce composé est appelé mullite.

2.4) Indiquer la nature des différentes phases rencontrées dans les domaines I,II,III, IV.

2.5) On porte, à 1900 °C, 768g d'un mélange de silice et d'alumine, de fraction molaire 0.4 en alumine. On le laisse ensuite refroidir jusqu'à 1550 °C.

2.5.1) Sous quelle forme physique le mélange se trouve-t-il à 1900 °C ?

2.5.2) Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique (indiquant les variations de la température en fonction du temps). pour cette expérience. Commenter brièvement les différentes étapes indiquées.

2.6) Donner les nombres de moles dans les phases liquide et solide, pour le mélange envisagé dans la question 2.5, lorsque celui-ci est placé à 1750 °C.

2.7) Les observations microstructurales de la phase solide, obtenue par refroidissement à 1550 °C du mélange défini en 2.5, montrent la présence de mullite, noyée dans un verre silico-alumineux.

2.7.1) Ce résultat était-il prévisible d'après le diagramme de phase ?

2.7.2) Que doit on prendre en considération pour interpréter les observations expérimentales ?

Données : Paramètres thermodynamiques :

composé :	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹) à 298 K	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) à 298 K	T_f (en K) sous 1 bar	L_f (kJ.mol ⁻¹)	T_{vap} (ou subl.) (en K)
Zr(s)	0	39	2133	20	4682
ZrO ₂ (s)	-1086	50.6	2950	87	
C(s)	0	5.7			3650 (subl.)
CO(g)	-110	197.9			
O ₂ (g)	0	205.0			

T_f : température de fusion ; L_f : enthalpie molaire standard de fusion (supposée indépendante de T).

Masses molaires atomiques (en g.mol⁻¹) : Al : 27 ; Si : 28 ; O : 16

PARTIE B

STRUCTURES DE MATERIAUX CERAMIQUES

Cette partie est consacrée à l'étude de la structure de matériaux céramiques. Elle comprend trois exercices. Les deux premiers sont consacrés à la détermination de la composition d'un supraconducteur ; le troisième aborde l'étude de la structure du titanate de baryum.

Composition d'une céramique supraconductrice

Les céramiques supraconductrices de formule générale $YBa_2Cu_3O_x$ figurent parmi les plus étudiées. Ces solides contiennent des anions oxydes, et des cations Y^{3+} , Ba^{2+} , ainsi que des ions Cu^{2+} et Cu^{3+} , en proportions variables.

1) Diagramme potentiel-pH du cuivre à 25°C

La figure 3 représente le diagramme potentiel-pH du cuivre, relatif aux espèces $Cu(s)$, $Cu_2O(s)$, $CuO(s)$, $Cu^{2+}(aq)$, $Cu^{3+}(aq)$, $Cu_2O_3(s)$. Le tracé a été effectué pour une concentration totale en espèces dissoutes de 1 mol.L^{-1} . Certaines données numériques nécessaires au tracé sont fournies en fin de partie.

1.1) Attribuer à chacune des espèces son domaine de prédominance ou d'existence (noté A, B, C, D, E et F).

1.2) Justifier, sur deux exemples bien choisis, le choix de l'emploi du terme « prédominance » ou « existence ».

1.3) Justifier les valeurs des pentes des segments séparant les domaines relatifs des espèces du cuivre(II) et du cuivre (III).

1.4) Ecrire les équilibres entre les espèces dont les domaines sont séparés par des verticales.

1.5) Calculer la constante de l'équilibre correspondant à la verticale d'équation : $pH = 4$.

1.6) A partir des données fournies, déterminer le potentiel standard du couple Cu^{3+}/Cu^+ à 25°C.

1.7) Tracer, sur le diagramme fourni en annexe, la droite représentant les variations du potentiel du couple O_2/H_2O en fonction du pH (la pression en O_2 sera prise égale à 1 bar).

1.8) Quelle réaction observe-t-on pour les ions Cu^{3+} , en solution aqueuse, à $pH = 0$?

1.9) Cette réaction n'est pas observée à froid. Comment interpréter ce phénomène ?

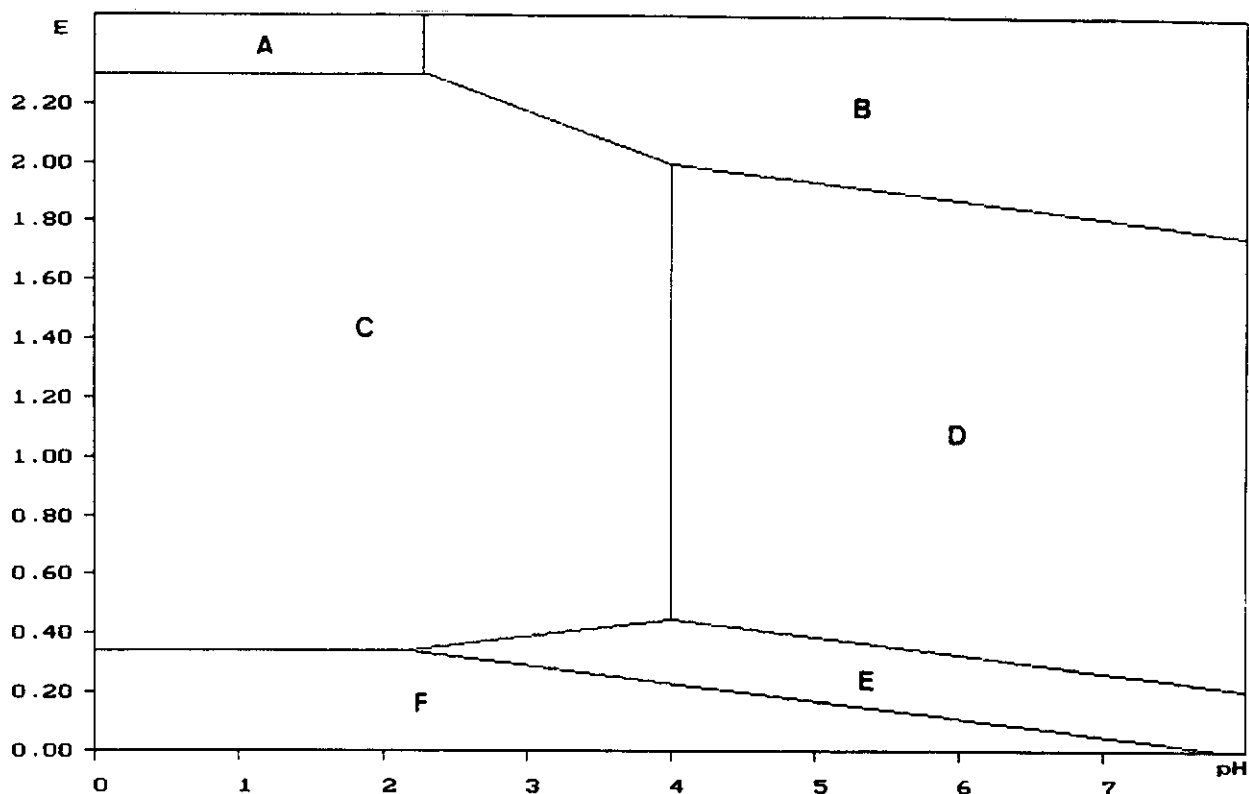


Figure 3
Diagramme potentiel-pH du cuivre à 25°C
(pH en abscisse, potentiel en V en ordonnée)

2. Détermination expérimentale de la composition du supraconducteur

La détermination expérimentale de la composition du supraconducteur peut s'effectuer en réalisant les deux expériences décrites ci-dessous :

Expérience 1 : 178 mg de solide sont dissous à **chaud** dans 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique molaire. On ajoute ensuite un excès d'iodure de potassium. On observe alors la formation d'un précipité d'iodure cuivreux CuI et l'apparition de diiode. Il faut verser 26.7 mL d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0.03 mol.L^{-1} pour doser le diiode formé.

Expérience 2 : 178 mg de solide sont dissous à **froid** dans 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique molaire. On ajoute ensuite un excès d'iodure de potassium. On observe alors la formation d'un précipité d'iodure cuivreux CuI et l'apparition de diiode. Il faut verser, cette fois, 35.6 mL d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0.03 mol.L^{-1} pour doser le diiode formé.

- 2.1) Sous quel(s) degré(s) d'oxydation se trouve le cuivre après dissolution du solide dans l'acide chlorhydrique, dans chacune des deux expériences? Justifiez vos réponses en utilisant les résultats des questions 1.8 et 1.9.
- 2.2) Ecrire la (les) réaction(s) se produisant lorsqu'on ajoute un excès d'iodure de potassium à la solution obtenue, dans chacune des expériences, en considérant que seul I_2 dissous est formé dans ces conditions.
- 2.3) Calculer les constantes d'équilibre des réactions précédentes.
- 2.4) Justifier l'emploi du thiosulfate de sodium pour le dosage du diiode. Comment observer l'équivalence d'un tel dosage ?
- 2.5) Ecrire la réaction se produisant, au cours du dosage, entre le diiode et le thiosulfate.
- 2.6) Montrer que le mode opératoire utilisé permet de déterminer la composition du solide en ions Cu^{2+} et Cu^{3+} .
- 2.7) Déterminer la quantité totale d'ions cuivre contenue dans l'échantillon solide utilisé.
- 2.8) Déterminer les quantités d'ions Cu^{2+} et Cu^{3+} contenus dans l'échantillon solide utilisé.
- 2.9) Déterminer la valeur de x dans la formule du supraconducteur étudié $YBa_2Cu_3O_x$.

3. Structure du titanate de baryum

Le titanate de baryum est un solide ionique très utilisé dans l'industrie électronique, en raison de sa forte constante diélectrique, qui en fait le matériau de base de la fabrication des condensateurs. Sa structure cristalline, pour des températures supérieures à $120^\circ C$ est la structure perovskite, dont une maille cubique élémentaire peut être décrite de la façon suivante :

- les ions baryum Ba^{2+} occupent les sommets du cube.
- un ion titane Ti^{4+} occupe le centre du cube.
- les ions oxydes O^{2-} occupent les centres des faces du cube.

- 3.1) Représenter la maille cubique décrite ci-dessus.
- 3.2) Les numéros atomiques du titane et du baryum sont respectivement 22 et 56.
- 3.2.1) Donner la configuration électronique de l'atome de titane
- 3.2.2) Indiquer la période et la colonne de la classification périodique où se trouve le baryum.

3.3) En utilisant la description de la structure :

3.3.1) Donner la formule du titanate de baryum.

3.3.2) Vérifier la neutralité électrique de la maille cubique décrite.

3.4) Dans la structure décrite :

3.4.1) Indiquer, pour les ions titane, le nombre d'ions oxydes qui sont ses plus proches voisins.

3.4.2) Même question pour les ions baryum.

3.5) Dans une structure perovskite idéale, tous les cations sont en contact avec les anions qui les entourent.

3.5.1) Quelles relations devraient vérifier les rayons des différents ions si la structure du titanate de baryum était idéale ?

3.5.2) Les valeurs des rayons ioniques sont fournies dans les données numériques. La structure du titanate de baryum est-elle une perovskite parfaite ?

3.5.3) Quels sont, en réalité, les cations tangents aux anions ?

Données : Potentiels standard (à pH = 0) :

$E^\circ(\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}) = 2.3 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.17 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{CuO}(\text{s})) = 2.44 \text{ V}$;

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$

$E^\circ(\text{I}_2(\text{dissous})/\text{I}^-) = 0.62 \text{ V}$; $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.09 \text{ V}$

A 25°C : $(RT/F)\ln x = 0.06 \log x$

Produit de solubilité de CuI(s) : $K_s = 10^{-12}$

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

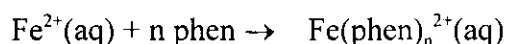
Y : 88.9 ; Ba : 137.3 ; Cu : 63.5 ; O : 16 ; Ti : 47.9.

Rayons ioniques : Ti^{4+} , $r = 68 \text{ pm}$; Ba^{2+} , $r = 135 \text{ pm}$; O^{2-} , $r = 140 \text{ pm}$ ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$)

PARTIE C

ETUDE DU COMPLEXE FE(II)-(1,10)PHENANTROLINE

La (1,10) phénantroline donne, avec les ions Fe^{2+} , un complexe d'une couleur rouge très intense, qui est utilisé comme indicateur d'oxydo-réduction. L'équation de la réaction de formation du complexe en solution aqueuse peut s'écrire :



où le terme (aq) rappelle que les ions en solution aqueuse peuvent être complexés par des molécules d'eau qui, l'eau étant le solvant, ne figurent pas en tant que ligands dans leur notation.

La molécule de (1,10)-phénantroline est représentée par le symbole phen. On admettra qu'il existe un seul complexe, c'est à dire une seule valeur pour n.

1. Détermination de la stoechiométrie du complexe par la méthode des variations continues

La méthode utilisée consiste à mesurer l'absorbance, à différentes longueurs d'onde, de mélanges ayant tous la même concentration totale $[\text{Fe}^{2+}]_0 + [\text{phen}]_0 = C_0$. Les crochets []₀ désignent les concentrations avant réaction. On notera X le rapport $[\text{phen}]_0/C_0$.

1.1) En utilisant la loi de Beer-Lambert, écrire l'expression de l'absorbance A de ces mélanges en fonction des concentrations à l'équilibre $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Fe}(\text{phen})_n^{2+}]$. On admettra que seuls les ions Fe^{2+} et le complexe absorbent aux longueurs d'onde considérées. On notera ϵ_1 et ϵ_2 les coefficients d'extinction molaire respectifs de ces deux espèces à la longueur d'onde λ , et l la longueur de la cuve. On rappelle que, lorsque plusieurs espèces absorbent à une longueur d'onde donnée λ , la loi de Beer-Lambert s'exprime de façon additive, en fonction des coefficients d'extinction molaire et des concentrations c_i des espèces absorbantes :

$$A = \sum \epsilon_i(\lambda) \times l \times c_i$$

1.2) Soit X_s la valeur de X lorsque les réactifs sont dans les proportions stoechiométriques. Exprimer X_s en fonction de n.

1.3) En supposant que la réaction de formation du complexe est quantitative, établir l'expression de $Y = A - A_0$ en fonction de X, où A_0 représente l'absorbance qu'aurait le mélange s'il n'y avait pas réaction. On distinguera deux cas : X inférieur à X_s et X supérieur à X_s . Quelle est l'expression de Y pour $X = X_s$?

1.4) Comment peut on obtenir la valeur de n à partir de la courbe $Y = f(X)$?

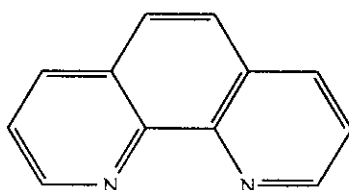
1.5) Les valeurs de Y ont été déterminées expérimentalement, à 500 nm, pour une concentration $C_0 = 8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$:

X	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Y	0.20	0.46	0.72	0.98	1.20	1.46	1.73	1.44	0.72

Déterminer la valeur de n (on pourra utiliser le papier millimétré fourni, qui sera alors joint à la copie).

2. Géométrie et structure électronique des complexes $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$.

On considère que, dans ces deux complexes, les sites de coordination sont disposés aux sommets d'un octaèdre régulier autour du cation métallique. On donne la formule de la (1,10)-phénantroline :



2.1) De combien de sites de coordination dispose une molécule de (1,10)-phénantroline ? Comment appelle-t-on cette catégorie de ligand ?

2.2) Représenter clairement la structure géométrique des deux complexes $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$. On pourra utiliser la représentation simplifiée de la (1,10)-phénantroline : $\text{N} \cup \text{N}$.

2.3) Ces complexes sont-ils chiraux ? Si oui, représenter les complexes énantiomères.

2.4) Indiquer, dans le cadre de la théorie du champ cristallin, et en l'expliquant sommairement, le diagramme énergétique des orbitales atomiques d d'un ion métallique dans un complexe octaédrique.

2.5) L'ion $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ est paramagnétique alors que l'ion $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ est diamagnétique. En déduire la distribution électronique des électrons d de ces ions sur les différentes orbitales du diagramme précédent. On rappelle que le numéro atomique du fer est 26.

3. Etude cinétique de la dissociation du complexe $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ en milieu acide.

3.1) Expliquer l'origine des propriétés acido-basiques de la (1,10)-phénantroline. Pourquoi un milieu acide favorise-t-il la dissociation du complexe ?

3.2) On considère une solution de complexe $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ de concentration $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. On y ajoute de l'acide chlorhydrique. A partir de quel pH la coloration du complexe ne sera-t-elle plus perceptible à l'équilibre ? La limite de détection sera prise égale à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.3) On suppose, dans cette question, que l'addition d'acide se fait instantanément, à la date $t = 0$. Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 par rapport au complexe, établir l'expression de la variation de la concentration en complexe en fonction du temps.

La constante de vitesse sera notée k .

3.4) Le suivi de la réaction est effectué par spectrophotométrie, en mesurant l'absorbance d'une solution de complexe à une longueur d'onde à laquelle seul le complexe absorbe. On considère une solution de concentrations $8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en complexe, et 2 mol.L^{-1} en acide chlorhydrique à l'instant $t = 0$. On mesure l'absorbance A à différents instants, la température étant maintenue à 26°C .

Les valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

t (min)	0	20	35	48	66	85
A	0.937	0.851	0.815	0.757	0.701	0.640

Vérifier que la réaction est bien d'ordre 1 et déterminer la valeur de k à 26°C (on pourra utiliser une méthode de régression ou bien le papier millimétré fourni, qui sera joint, dans ce cas, à la copie).

3.5) A des températures plus élevées, on peut utiliser la méthode des temps de demi-réaction. Donner la relation entre k et $t_{1/2}$ et déterminer l'énergie d'activation sachant que les mesures donnent la relation : $\text{Ln}(t_{1/2}) = -44.80 + 14900/T$ ($t_{1/2}$ étant exprimé en minutes et T en Kelvin).

4. Propriétés oxydo-réductrices du couple $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$.

Les deux espèces du couple sont de couleurs très différentes : rouge intense pour $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, et bleu pâle pour $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$. Cette propriété est utilisée dans les dosages d'oxydo-réduction, où une solution de complexe ferreux, appelée ferroïne, joue le rôle d'indicateur de fin de réaction.

4.1) Déterminer le potentiel standard à 25°C du couple $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, à partir du potentiel standard du couple non complexé et des constantes de formation des complexes à cette même température. On admettra en réalité, dans ce qui suit, une valeur de 1.06 V, qui est la valeur du potentiel standard apparent de ce couple redox, dans les conditions habituelles d'utilisation de l'indicateur.

4.2) Le changement de couleur de l'indicateur se produit à un potentiel de 1.12 V. A quel rapport de concentrations $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]/[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]$ correspond cette valeur ? Pourquoi le virage ne se fait-il pas pour un rapport de 1 ?

4.3) La ferroïne est très utilisée dans le dosage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} . On considère le dosage de 100 mL de solution acidifiée de FeSO_4 $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ de concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage et déterminer le volume équivalent V_e .

4.4) Tracer l'allure de la courbe de variation du potentiel de la solution en fonction du volume de solution de sulfate cérique ajouté. Calculer la valeur du potentiel pour les volumes $0.5V_e$, V_e et $1.5V_e$.

4.5) Utiliser ce qui précède pour justifier l'emploi de la ferroïne comme indicateur coloré dans ce dosage.

4.6) Quel serait le matériel nécessaire pour réaliser le suivi potentiométrique de ce dosage ?

Données :

pKa du couple acide-base dans lequel intervient la (1,10)-phénantroline : 5

Constantes globales de formation des complexes : $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ $\beta = 2 \times 10^{20}$; $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ $\beta = 10^{14}$

Potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: 0.77 V à 25°C

Potentils standards apparents, dans les conditions expérimentales du dosage de la question 4.3 :

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: 0.68 V ; $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$: 1.43 V

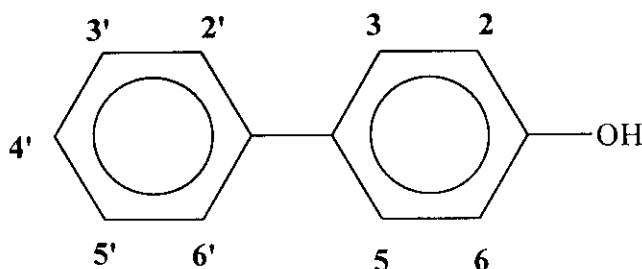
$R = 8.31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

PARTIE D

SYNTHESES DE MOLECULES DERIVEES DU DIPHENYLE

Certaines molécules dérivées du diphenyle sont utilisées dans la fabrication de cristaux liquides. On étudie dans ce problème la synthèse de deux de ces composés, notés E et I.

1) On considère la molécule de paraphényl-phénol A, représentée ci-dessous :



Une mole de A est traitée par une mole d'hydroxyde de sodium réduit en poudre, en suspension dans la propanone, qui est utilisée comme solvant, puis par un léger excès de 1-bromopentane. On obtient un produit B de formule brute $C_{17}H_{20}O$.

1.1) Ecrire les équations des réactions mises en jeu (on rappelle que les dérivés du phénol ont un pKa de l'ordre de 10).

1.2) Donner le schéma réactionnel correspondant à la deuxième réaction. Quel mécanisme peut on proposer ?

2) On fait ensuite réagir le composé B avec le dibrome, en présence de $FeBr_3$. On constate la formation très majoritaire d'un produit de monosubstitution C_1 , dans lequel l'atome de brome est placé en position 4'.

2.1) Ecrire la réaction de formation de C_1 . Donner son mécanisme. Quel est le rôle joué par $FeBr_3$?

2.2) En comparant la stabilité des intermédiaires réactionnels, justifier la formation très majoritaire d'un produit de substitution en position 4', par rapport à la formation d'un produit de substitution en position 3'.

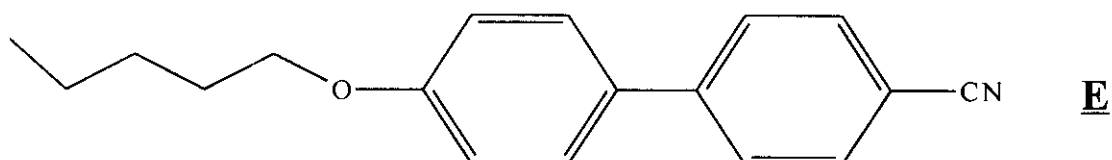
2.3) Donner les formules des deux autres produits de substitution, C_2 et C_3 , pouvant se former. (On s'appuiera, pour justifier leur formation, sur le résultat de la question 2.2). Pourquoi sont ils minoritaires par rapport à C_1 ?

3) Le composé C_1 réagit ensuite avec du magnésium dans l'éther anhydre. La solution obtenue est ensuite versée sur de la carboglace. Après hydrolyse en milieu acide, on isole le composé D, de formule brute $C_{18}H_{20}O_3$.

3.1) Donner la formule de D. Indiquer le schéma réactionnel de la réaction mise en jeu lorsque l'on verse la solution magnésienne sur la carboglace.

3.2) Pourquoi effectue-t-on une hydrolyse acide ?

4) Indiquer comment passer du produit D au composé E, en un nombre d'étapes raisonnable.



5) La molécule E présente un moment dipolaire élevé. Justifier cette observation. On précisera le sens du moment dipolaire.

6) Le composé B, formé en 1, est soumis à l'action du chlorure de butanoyle, en présence de chlorure d'aluminium AlCl_3 . Il se forme majoritairement un composé F. Donner sa formule.

7) F est ensuite traité par le tétrahydroborate de sodium, en solution dans l'éthanol. On obtient un composé G.

7.1) Donner la formule de G. Montrer que cette molécule présente des stéréoisomères. Quelle est la relation existant entre ces stéréoisomères ?

7.2) Le produit obtenu ne possède pas d'activité optique notable. Interpréter.

7.3) On aurait pu obtenir G en utilisant un autre réactif. Donner sa formule, ainsi que ses conditions d'utilisation.

8) G est déshydraté en milieu acide pour donner deux stéréoisomères H_1 et H_2 . Ceux-ci sont finalement soumis à une hydrogénation catalytique pour former le composé I.

8.1) Donner les formules de H_1 et H_2 . Quelle est la relation d'isomérisie existant entre ces deux composés ?

8.2) Proposer un mécanisme de formation de H_1 et H_2 . Pourquoi cette réaction est-elle facilitée ?

8.3) Proposer des catalyseurs d'hydrogénation possibles.

8.4) Donner la formule de I.

Rapport sur la composition de chimie

L'épreuve de composition de chimie 2000 avait pour thème principal l'étude et la synthèse de matériaux. L'étude des céramiques proposait aux candidats l'utilisation des représentations graphiques classiques en chimie que sont les diagrammes d'Ellingham, les diagrammes binaires et les diagrammes potentiel-pH. L'étude du complexe Fer(II)-orthophénanthroline développait principalement les méthodes de la chimie des solutions, y compris sous leur aspect expérimental. La synthèse d'un cristal liquide mettait en jeu des notions de base de chimie organique.

Le sujet couvrait donc une très vaste partie du programme, les connaissances préalablement exigées étant très classiques. De nombreux candidats ont suivi, avec profit, le conseil d'aborder toutes les parties du sujet, y compris la partie de chimie organique (il est néanmoins conseillé de finir une question commencée). La meilleure note attribuée a été de 18.2, la moyenne étant de 8.4 et l'écart-type de 3.3.

Le jury a noté avec satisfaction que de nombreuses copies démontraient une bonne acquisition des concepts de base en chimie. En revanche, il a également constaté, dans un trop grand nombre de cas, une absence totale de rigueur dans le traitement des questions, les candidats ne semblant pas conscients de la nécessité de justifier les réponses fournies.

Le jury tient à avertir les futurs candidats qu'affirmer un résultat sans preuve ne peut être que sanctionné dans la notation. Il n'est pas acceptable qu'un candidat à l'agrégation soit incapable de justifier une réponse avancée au moyen de quelques mots simples et précis. Ce point fondamental, en particulier en thermodynamique, sera repris, sur des exemples, dans la suite de ce rapport.

Rappelons enfin qu'une présentation négligée, une orthographe fantaisiste, ou un vocabulaire imprécis ne peuvent donner qu'une mauvaise impression au correcteur. Le jury demande aux candidats à l'agrégation un soin particulier dans ces domaines.

Partie A : Représentations thermodynamiques (diagramme d'Ellingham, diagramme binaire)

1.1.1 Très peu de candidats peuvent donner une définition correcte des états standard d'un gaz et d'un solide, ce qui est surprenant, car cette notion relève autant de la physique que de la chimie. Rappelons que l'état standard d'un gaz est l'état hypothétique de ce dernier, pur, considéré comme parfait, sous la pression de 1 bar et que celui du solide est le solide pur sous la pression de 1 bar. L'état standard est souvent confondu avec l'état standard de référence qui est l'état standard du corps pur dans son état d'agrégation thermodynamiquement le plus stable à la température considérée (quelques exceptions existent : consulter les ouvrages classiques). Ce sont les états standard de référence qui sont considérés lors de l'écriture des réactions de formation (qui sont écrites pour un nombre stœchiométrique de 1 pour l'espèce chimique envisagée).

1.4.3. (étude du diagramme d'Ellingham) On demande aux candidats de justifier la continuité des segments d'Ellingham à la température de fusion. Beaucoup se contentent de la vérifier à partir des données, ce qui ne constitue pas une réponse. Celle-ci repose sur l'égalité des potentiels chimiques standard du zirconium en phases liquide et solide à la température de fusion sous la pression standard, ce qui n'est mentionné que dans un nombre très faible de copies. Remarquons au passage que beaucoup de candidats affirment que toutes les fonctions d'état sont continues à la température de fusion, ce qui est faux pour l'enthalpie et l'entropie.

1.6.2. (variance) Si beaucoup de candidats connaissent la règle des phases, un très grand nombre ne peuvent donner une définition correcte de la variance. Rappelons que la variance de l'ensemble des états d'équilibre d'un système physico-chimique en équilibre est le nombre nécessaire et suffisant de variables intensives indépendantes dont l'expérimentateur doit fixer la valeur pour atteindre un état d'équilibre de ce système physico-chimique. Une fois la variance déterminée, trop

peu savent utiliser sa valeur pour prédire les possibilités d'établissement d'un équilibre. Ici, la variance étant de 1 et la pression étant fixée à 1 bar, l'équilibre ne pouvait se produire qu'à une seule température.

1.6.3. (exploitation du diagramme) De nombreux candidats utilisent dans leur réponse des modes de résolution graphique, sans les justifier au moyen d'une discussion sur le signe de l'affinité chimique de la réaction de réduction, malgré l'invitation du texte. Il fallait donc déterminer l'expression de l'affinité, afin de déterminer l'évolution de son signe en fonction de la température. Très peu de bons candidats ont fait ici la remarque que tous les constituants étaient dans leur état standard et que, dans ces conditions, l'affinité chimique était égale à l'affinité standard, aisément calculable à partir des enthalpies libres standard de formation.

1.7 Seuls quelques candidats ont vu la possibilité de formation de carbures. Signalons que, malgré sa toxicité, le monoxyde de carbone est très utilisé dans l'industrie.

2.1.1 (diagramme binaire liquide solide) Beaucoup de candidats assimilent le point eutectique à un point triple.

2.2.1 Si le mot liquidus est connu, sa signification l'est beaucoup moins. Rappelons que cette courbe représente, à l'équilibre liquide-solide, les variations de la température en fonction de la composition du liquide. On peut également la considérer comme la courbe de solidification commençante.

2.3 Les candidats ne semblent pas percevoir nettement qu'un composé défini constitue une phase solide distincte.

2.5.2 Très souvent, la courbe d'analyse thermique ne comporte pas de palier eutectique.

2.7 Les aspects cinétiques de la solidification sont ignorés par la grande majorité des candidats.

Partie B : Structure de matériaux céramiques.

1.1 (diagramme E-pH du cuivre) Très souvent, les différents domaines sont attribués sans la moindre justification (par exemple : degrés d'oxydation les plus élevés dans les zones de fort potentiel, existence d'oxydes ou d'hydroxydes quand le pH augmente).

1.2 L'emploi des termes « prédominance » ou « existence » ne semble pas bien maîtrisé dans un grand nombre de copies. En ce qui concerne les espèces solides, un raisonnement simple, qui peut être basé sur l'utilisation de la variance, montre que ces espèces ne peuvent exister à l'extérieur de leur domaine (on peut, par exemple, aisément montrer que les K_s des solides ioniques ne sont pas « vérifiés »). On parle donc alors de domaine d'existence. Dans les cas des espèces solubles, on utilise le terme de prédominance car elles existent, même en concentration faible, à l'extérieur de leur domaine. Rappelons qu'une espèce est prédominante par rapport à une autre quand sa concentration est supérieure. Dans un certain nombre de copies, le critère de prédominance est fixé par le candidat à un rapport de concentration de 10 avec l'espèce voisine, ce qui n'est pas la convention adoptée pour la construction d'un diagramme.

2.2 (composition de la céramique) Beaucoup de candidats ne prennent pas en compte l'énoncé qui indiquait la nature des produits des réactions observées (CuI solide et I_2).

2.6 Il ne suffisait pas d'affirmer que le résultat de la première expérience permettait de trouver la quantité totale en cuivre contenue dans l'échantillon. Il convenait, ici, d'utiliser la stœchiométrie des réactions pour relier les quantités d'ions cuivre (II) et cuivre (III) à la quantité d'ions thiosulfate versés dans chaque expérience.

3.2.2. (structure du titanate de baryum) Il est nécessaire de donner la configuration électronique du baryum afin de le situer dans la classification périodique.

3.3.1. Ici encore la justification du résultat BaTiO_3 doit être effectuée, au moyen, dans ce cas, d'un dénombrement des ions présents dans la structure décrite.

3.4.2 Seule une minorité de candidats a trouvé une coordinence de 12 pour les ions baryum. On retrouve pourtant, ici, la même disposition relative des ions que dans les structures compactes métalliques.

3.5.1 Un certain nombre de copies envisagent, dans une structure ionique, des contacts entre cations ! Cette erreur inacceptable a été sanctionnée.

3.5.3 La simple affirmation que les ions titane étaient tangents aux ions oxydes (ce qui donnait une chance sur deux de répondre juste...) ne suffisait pas pour mériter l'approbation du jury. Il fallait, ici, comparer les valeurs des paramètres de maille obtenues en envisageant les deux possibilités.

Partie C : Etude du complexe Fer(II)-orthophénanthroline :

1.5 (stoechiométrie du complexe) : Les relations de linéarité dans le graphe $Y = f(X)$ sont établies dans de nombreuses copies. En revanche, beaucoup de candidats utilisent un rapport des pentes des droites tracées pour calculer n , alors que la valeur de l'abscisse du point de rupture de pente fournit un résultat beaucoup plus rapide et plus précis.

2.1 (structure du complexe) Très peu de candidats justifient la basicité de l'orthophénanthroline au niveau des doublets des atomes d'azote en remarquant qu'ils ne sont pas délocalisés.

2.2 Dans la représentation des aquacomplexes, les liaisons de coordination se font entre le métal et les atomes d'oxygène, et non ceux d'hydrogène. Pour la représentation du complexe Fer(II)-orthophénanthroline, les deux atomes d'azote d'un même plan ne peuvent être situés en position trans par rapport à l'ion métallique.

2.4 De nombreuses imprécisions demeurent dans la description de la théorie du champ cristallin (voir rapport du concours 1998).

3.2 (stabilité du complexe en fonction du pH) On ne note que très peu de réponses justes à cette question, qui ne demandait que la bonne écriture de la concentration du complexe dans l'état final et l'utilisation des valeurs des constantes de formation et d'acidité.

3.4 (étude cinétique) Pour l'étude expérimentale d'une cinétique, si on utilise une régression linéaire à l'aide de la calculatrice, il faut donner l'équation de la droite et le coefficient de corrélation et, bien sûr, **conclure** sur la vérification de l'ordre et donner la valeur de la constante de vitesse.

3.5 Une énergie d'activation s'exprime en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$. C'est une grandeur positive.

4.2 (dosage redox) Le changement de teinte de l'indicateur n'est pas observé à l'égalité des concentrations des deux espèces car leurs coefficients d'extinction molaire ne sont pas égaux et leurs absorbances, à concentration égale, sont donc différentes.

4.6 On remarque parfois un choix fantaisiste des électrodes de référence et de mesure. Le nombre d'électrodes usuelles à connaître (verre, platine, argent et ECS) est pourtant peu élevé.

Partie D : Synthèse organique d'un matériau aux propriétés de cristal liquide :

1.1 L'écriture d'une équation de réaction en chimie organique obéit aux mêmes règles qu'en chimie minérale ! Elle doit donc être équilibrée en faisant intervenir, le cas échéant, des espèces inorganiques (H_2O , Br^-).

2.1 (substitution électrophile) L'écriture d'un mécanisme demande la plus grande précision dans la représentation des déplacements de doublets électroniques au moyen de flèches. Il ne doit, dans le schéma, subsister aucune ambiguïté quant à leurs points de départ ou d'arrivée (atomes ou milieux des liaisons). Il ne faut pas confondre les tirets représentant des doublets non-liants avec des signes – et faire partir des flèches de ces derniers. Le jury a sanctionné, sur ce point les copies négligentes ou désordonnées.

La réaction étant sous contrôle cinétique, il fallait raisonner en comparant la stabilité des intermédiaires de Wheland, sans omettre l'effet mésomère donneur du groupement alkoxy.

5. (moment dipolaire du composé diphénylique) La valeur élevée du moment dipolaire ne pouvait être simplement attribuée à la présence du groupe nitrile. Le composé diphénylique présentait, en fait, à l'une de ses extrémités, un groupe mésomère donneur (OR) et à l'autre extrémité un groupe mésomère attracteur (CN), ce qui permettait d'écrire une formule mésomère où des charges formelles opposées se plaçaient sur des atomes éloignés.

7.2 (mélange racémique) Le produit de réduction G était obtenu sous forme de racémique. Ici encore, ce résultat devait être justifié en observant que l'attaque de l'hydrure se faisait, ici, de manière équiprobable de part et d'autre du plan constitué par la fonction carbonyle.

problème de physique

Durée : 6 heures

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

Tout document et tout autre matériel électronique sont interdits.

QUELQUES ASPECTS DE LA PHYSIQUE DES POLYMERES

Introduction

Éléments essentiels de notre cadre de vie, les polymères sont de longues molécules linéaires, formées par l'enchaînement de petites unités moléculaires, les monomères, attachées l'une à l'autre par liaison covalente. Le nombre N de monomères d'une chaîne macromoléculaire est appelée son indice (ou degré) de polymérisation et peut être très grand. Il atteint 100 000 pour des polymères synthétiques comme le polystyrène (Fig. 1) et le milliard (10^9) pour l'ADN des chromosomes humains.

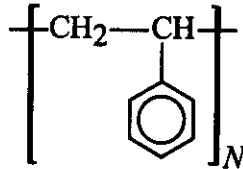


Fig. 1 – Formule chimique du polystyrène.

Dans de nombreux cas, les liaisons chimiques permettent la rotation d'un monomère par rapport à ses voisins. Pour des indices de polymérisation élevés, les chaînes de polymères deviennent très flexibles à grande échelle. Leur nombre de conformations microscopiques à l'état massif ou en solution dans un solvant est gigantesque. On peut alors appliquer les méthodes de la physique statistique pour décrire les structures et les mouvements des chaînes macromoléculaires dans différents environnements et rendre compte des propriétés physiques des matériaux qu'elles forment.

Abstraction faite de sa structure chimique précise, une macromolécule linéaire et flexible de degré de polymérisation N est décrite comme une succession de N segments (Fig. 2). La position du i -ème segment (i varie entre 1 et N) est déterminée par les coordonnées de ses extrémités r_{i-1} et r_i . Dans ce cas, la longueur des segments et leur orientation sont décrites par les vecteurs $\mathbf{a}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}$. L'extension de la chaîne est mesurée par le vecteur \mathbf{R} joignant les deux extrémités de la chaîne :

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0 = \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i$$

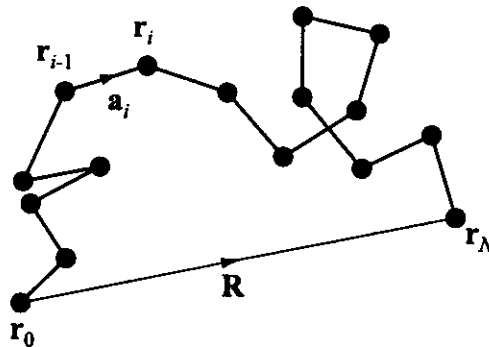


Fig. 2 – Paramètres géométriques d'une chaîne de polymère.

Dans le modèle le plus simple d'une « chaîne idéale », on suppose que l'extension et l'orientation d'un segment sont indépendantes de celles des autres segments. On néglige ainsi les corrélations éventuellement dues aux angles des liaisons chimiques, aux interactions entre monomères, à

l'influence du milieu (effet particulier du solvant, présence éventuelle d'autres chaînes de polymères). Dans ces conditions, la conformation microscopique d'une chaîne est décrite par un modèle de "marche aléatoire" : un marcheur part de \mathbf{r}_0 et effectue N pas successifs $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_N$ pour arriver à \mathbf{r}_N , la longueur et l'orientation des pas étant indépendantes les unes des autres. On appelle $p(\mathbf{a})$ la distribution de probabilité du vecteur \mathbf{a} , caractérisant l'orientation et la longueur d'un segment en l'absence de champ de force extérieur. Cette distribution est indépendante de la position d'un monomère dans la chaîne, $p(\mathbf{a})$ est normalisée par la relation

$$\int d^3\mathbf{a} p(\mathbf{a}) = 1.$$

La longueur d'un segment est définie en valeur quadratique moyenne par la relation

$$\langle \mathbf{a}^2 \rangle = \int d^3\mathbf{a} (\mathbf{a}^2 p(\mathbf{a})) = a^2.$$

L'orientation des segment est isotrope en l'absence de champ, $\langle \mathbf{a} \rangle = 0$.

Le modèle que nous utiliserons sera celui de la chaîne à rotation libre. Dans ce modèle les segments sont de longueur fixée égale à a et toutes les conformations d'une chaîne sont équiprobables. La fonction de distribution $p(\mathbf{a})$ ne dépend que de l'orientation du vecteur \mathbf{a} dans l'espace à trois dimensions, elle est donnée formellement par la relation

$$p(\mathbf{a}) = \frac{1}{4\pi a^2} \delta(\|\mathbf{a}\| - a),$$

δ est la distribution de Dirac.

NOTA BENE. Dans de nombreux cas, on est amené à utiliser des modèles théoriques et des raisonnements simplifiés qui décrivent bien la variation des quantités calculées en fonction des différents paramètres, indice de polymérisation, température etc..., mais prédisent des facteurs numériques avec une précision illusoire. Il est alors demandé de donner une réponse littérale "à un facteur numérique près". Cela signifie qu'on doit écrire l'expression demandée en omettant tous les facteurs numériques. Ainsi le volume Ω d'une sphère de rayon R est "à un facteur numérique près" $\Omega \cong R^3$.

Les vecteurs sont représentés en caractère gras, mais il est conseillé de les représenter avec la flèche habituelle dans l'écriture manuscrite.

Le symbole « $d^3\mathbf{r}$ » représente un élément infinitésimal de volume de l'espace à trois dimensions des vecteurs \mathbf{r} .

On donne les valeurs numériques suivantes :

$$\begin{aligned} e &= 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C (charge électrique élémentaire)} \\ \epsilon_0 &= (1/36\pi) 10^{-9} \text{ F.m}^{-1} \text{ (permittivité diélectrique du vide)} \\ \epsilon_r &= 80 \text{ (constante diélectrique ou permittivité relative de l'eau)} \\ k_B T &= 4 \cdot 10^{-21} \text{ J à température ambiante} \\ N_A &= 6,02 \cdot 10^{23} \text{ (nombre d'Avogadro)} \end{aligned}$$

Chaque partie du problème peut être traitée indépendamment en utilisant éventuellement les résultats donnés dans les autres parties.

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

Première partie : Structure d'une chaîne de polymère idéale. Aspects qualitatifs

On a représenté sur la figure ci-dessous (Fig. 3) la simulation numérique d'une marche aléatoire à deux dimensions de 10 000 pas de longueur unité partant de l'origine. On notera l'aspect très désordonné d'une telle marche. On dira qu'une chaîne de polymère adopte une structure en "pelote aléatoire".

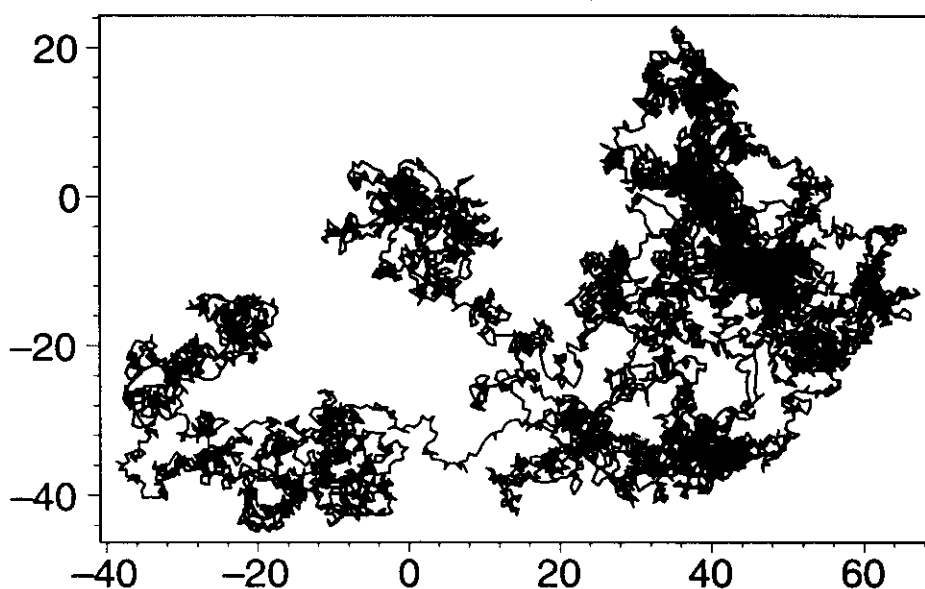


Fig. 3 – Marche aléatoire de 10 000 pas de longueur unité à deux dimensions.

- I-1) Quelle est la valeur moyenne $\langle \mathbf{R} \rangle$ du vecteur \mathbf{R} (défini dans l'introduction et sur la figure 2) joignant les extrémités d'une chaîne de polymère formée de N monomères, valeur moyenne prise sur toutes les configurations possibles de la chaîne.

En partant du modèle de marche aléatoire, justifiez la relation suivante

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Na^2$$

exprimant la valeur quadratique moyenne $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ du vecteur \mathbf{R} en fonction de N et de la longueur quadratique moyenne d'un monomère a .

Calculez numériquement $R_0 = \langle \mathbf{R}^2 \rangle^{1/2}$ dans le cas d'une chaîne de polystyrène d'indice de polymérisation $N = 10^4$ pour laquelle $a = 0,2$ nm.

- I-2) Pour évaluer simplement certains ordres de grandeur, on considère que les N monomères d'une pelote aléatoire sont uniformément répartis dans une sphère de volume Ω d'ordre R_0^3 .
- a) Exprimez à un facteur numérique près la concentration moyenne en monomères c^* à l'intérieur d'une pelote en fonction de N et a . La concentration est définie comme le nombre de monomères par unité de volume. On suppose que chaque monomère occupe un volume d'ordre a^3 .
Quelle est la fraction Φ^* du volume Ω effectivement occupée par le polymère ?
- b) Calculez numériquement l'ordre de grandeur de Φ^* pour $N = 10^4$. Sachant que la masse volumique du polystyrène à l'état massif est approximativement 1 g/cm^3 , quelle masse de polymère faut-il mettre en solution dans un litre de solvant pour atteindre la fraction volumique Φ^* ?

- c) Comment les chaînes de polymères sont-elles disposées dans une solution où la concentration moyenne en monomère c est respectivement inférieure, égale et supérieure à c^* ? Illustrez votre réponse par des dessins qualitatifs.

- I-3) On appelle "fractal" un objet dont la structure apparaît semblable à elle-même quelle que soit l'échelle d'observation (propriété d'invariance d'échelle). Si la taille globale de l'objet est R , et si l'objet peut être considéré comme formé de N unités élémentaires de taille a , on observe alors la relation de proportionnalité

$$N \propto \left(\frac{R}{a}\right)^{d_f}$$

qui définit la dimension fractale d_f de l'objet.

- a) Calculez en fonction de n , m et a la valeur quadratique moyenne de la distance entre deux monomères n et m , notée $R_{mn}^2 = \langle (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)^2 \rangle$.
En vous reportant à la figure (3), expliquez pourquoi on peut attribuer le qualificatif « fractal » à une chaîne idéale de polymère. A quelles échelles d'observation faut-il se restreindre ?
Quelle est la dimension fractale d'une chaîne idéale ?
- b) On place le centre d'une sphère de rayon $r < R$ en un point de la chaîne. Quel est à un facteur numérique près le nombre $g(r)$ de monomères à l'intérieur de la sphère et la concentration moyenne $c(r)$ en monomère dans la sphère ?
- c) Quel est à un facteur numérique près le nombre minimal $N(r)$ de sphères de rayon r ($r < R$) recouvrant complètement une chaîne idéale ? Comment $N(r)$ et $g(r)$ sont-ils reliés ?

Deuxième Partie : Statistique des conformations d'une chaîne

Nous ne tenons pas compte pour le moment des degrés de liberté de translation d'une chaîne et fixons l'extrémité \mathbf{r}_0 à l'origine des coordonnées. La conformation microscopique d'une chaîne est alors définie par l'ensemble des N positions des articulations de segments $\{\mathbf{r}_i\} = \{\mathbf{r}_0, \dots, \mathbf{r}_N\}$ ou par l'ensemble des vecteurs de liaisons $\{\mathbf{a}_i\}$.

On appelle $G_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N, N) = G_0(\mathbf{R}, N)$ la fonction de distribution du vecteur \mathbf{R} joignant les extrémités d'une chaîne de N monomères. $G_0(\mathbf{R}, N)d^3\mathbf{R}$ est la probabilité de trouver l'extrémité du dernier maillon N de la chaîne dans l'élément de volume $d^3\mathbf{R}$ situé en $\mathbf{r}_N = \mathbf{r}_0 + \mathbf{R}$.

- II-1) Montrez que $G_0(\mathbf{R}, N)$ obéit à l'équation intégrale suivante, dont on discutera la signification en terme de marche aléatoire :

$$G_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N, N) = \int d^3\mathbf{r}' G_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}', N-n) G_0(\mathbf{r}', \mathbf{r}_N, n) = \int d^3\mathbf{R}' G_0(\mathbf{R}', N-n) G_0(\mathbf{R} - \mathbf{R}', n).$$

- II-2) Montrez en particulier que cette équation est valable pour toute valeur entière de n entre 0 et N , à condition de définir par convention $G_0(\mathbf{R}, N=1) = p(\mathbf{R})$ et $G_0(\mathbf{R}, N=0) = \delta(\mathbf{R})$.

Quelle est la signification physique de cette dernière relation ?

- II-3) Comparez les échelles spatiales sur lesquelles $G_0(\mathbf{R}, N)$ et $G_0(\mathbf{R}, 1) = p(\mathbf{R})$ varient de façon importante.

Montrez que pour N suffisamment grand et R petit devant Na , on peut déduire de l'équation intégrale précédente l'équation différentielle suivante :

$$G_0(\mathbf{R}, N+1) = G_0(\mathbf{R}, N) + \frac{a^2}{6} \Delta_{\mathbf{R}} G_0(\mathbf{R}, N)$$

où $\Delta_{\mathbf{R}}$ est l'opérateur Laplacien appliqué à la variable \mathbf{R} .

- II-4) En assimilant N à une variable continue, on peut écrire pour des valeurs de N suffisamment grandes

$$\frac{\partial G_0(\mathbf{R}, N)}{\partial N} = \frac{a^2}{6} \Delta_{\mathbf{R}} G_0(\mathbf{R}, N),$$

équation dont la solution doit respecter la condition au limite : $G_0(\mathbf{R}, N=0) = \delta(\mathbf{R})$.

Commentez la forme de cette équation.

Citez différents domaines de la physique où des équations analogues apparaissent.

Expliquez pourquoi cette équation ne dépend pas de la forme détaillée de la fonction de distribution $p(\mathbf{a})$.

- II-5) Vérifiez que la solution de l'équation précédente satisfaisant la condition aux limites est une fonction gaussienne :

$$G_0(\mathbf{R}, N) = \left(\frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{\mathbf{R}^2}{Na^2} \right).$$

Quel théorème de théorie des probabilités aurait-on pu invoquer pour énoncer directement ce résultat ?

- II-6) Calculez la densité de probabilité conditionnelle $p_n(\mathbf{r})$ telle que $p_n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$ soit la probabilité de trouver le n -ième monomère de la chaîne dans le volume infinitésimal $d^3\mathbf{r}$ situé en \mathbf{r} quand l'extrémité 0 de la chaîne est fixée à l'origine.

En déduire la concentration moyenne $\rho_2(\mathbf{r})$ de monomères dans le volume $d^3\mathbf{r}$ quand l'extrémité 0 de la chaîne est fixée à l'origine et quand r respecte la condition $r \ll R_0$. Comparez ce résultat à celui de la question I-3-b et commentez.

- II-7) On rappelle que l'entropie S associée à un état d'équilibre thermodynamique donné pour un système isolé d'énergie constante est proportionnelle au logarithme du nombre d'états microscopiques accessibles W , $S = k_B \ln W$. Pour un système continu classique, le nombre d'états microscopiques est en principe infini et on ne peut comparer que des rapports de nombre d'états. Les quantités thermodynamiques ne sont donc définies qu'à une constante additive près.

- a) Montrez que la différence d'entropie d'une chaîne idéale à rotation libre entre un état d'étirement \mathbf{R} imposé (à $d^3\mathbf{R}$ près) et l'état d'étirement nul ($\mathbf{R}=0$ à $d^3\mathbf{R}$ près) s'écrit :

$$\Delta S(\mathbf{R}) = S(\mathbf{R}) - S(0) = -\frac{3}{2} k_B \frac{\mathbf{R}^2}{Na^2}$$

- b) Quelles sont les conditions de validité de cette expression ? Calculez la variation d'énergie libre de la chaîne lors de l'étirement de 0 à \mathbf{R} quand la chaîne est en équilibre thermodynamique à la température T .

- c) Montrez que la force de traction F qu'il faut exercer sur les extrémités de la chaîne pour imposer en moyenne l'élongation \mathbf{R} est proportionnelle à l'étirement et que la chaîne se comporte comme un ressort de raideur :

$$K = 3 \frac{k_B T}{Na^2}.$$

Expliquez pourquoi cette constante de raideur est inversement proportionnelle à l'indice de polymérisation N .

- II-8) Les manifestations de ces forces élastiques sont longtemps restées macroscopiques. En admettant que les lois trouvées précédemment s'appliquent aux macromolécules d'un ruban

de caoutchouc massif, expliquez qualitativement les phénomènes observés dans les deux situations suivantes :

- a) on chauffe le ruban tendu par un poids,
- b) on détend adiabatiquement le ruban en diminuant la force de tension.

II-9) Différentes techniques de micromanipulation, la microscopie à force atomique mais aussi des techniques hydrodynamiques ou magnétiques, permettent maintenant d'exercer des forces de traction sur une chaîne unique.

Calculez l'ordre de grandeur de la tension qu'il faut imposer pour allonger une chaîne de polymère d'un facteur 2 par rapport à sa taille naturelle $R_0 = N^{1/2}a$ en prenant $N = 10^4$ et $a = 0,2$ nm.

L'ordre de grandeur de l'énergie d'une liaison covalente est 1 eV. Évaluez la force de traction qu'il faut exercer pour casser une chaîne de polymère.

Troisième partie : Chaîne confinée dans une boîte

On s'intéresse maintenant à la description des degrés de liberté de translation de la chaîne. On ne suppose plus que l'extrémité d'une chaîne soit fixée en un point et on considère une macromolécule unique confinée dans une boîte parallélépipédique de dimension L_x, L_y, L_z et de volume $\Omega = L_x L_y L_z$. Les parois de la boîte sont infranchissables par les monomères et interdisent à la chaîne qui se trouverait dans leur voisinage de prendre toutes les configurations possibles en l'absence de contrainte. Il s'agit là aussi de compter à partir d'une référence choisie le nombre d'états accessibles du système. On note $G(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N, N)$ la fonction de distribution du nombre de conformations d'une chaîne de N segments à rotation libre dont l'extrémité du premier est fixée en \mathbf{r}_0 et celle du dernier en \mathbf{r}_N . Cette fonction est définie et normalisée de telle façon que G se réduit à G_0 calculé précédemment en l'absence de paroi. Elle est aussi appelée fonction de partition restreinte ou poids statistique. On notera qu'ainsi G n'est plus normé à 1 contrairement à G_0 .

La fonction de partition totale ou poids statistique de toutes les conformations possibles incluant les déplacements de la chaîne est alors :

$$W = \int_{\Omega} d^3\mathbf{r}_0 d^3\mathbf{r}_N G(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N, N).$$

III-1) Montrez que G obéit à la même équation différentielle que G_0

$$\frac{\partial G(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N, N)}{\partial N} = \frac{a^2}{6} \Delta_{\mathbf{r}_N} G(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_N, N)$$

avec une condition aux limites équivalente sur N , $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N = 0) = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ et la condition supplémentaire $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N) = 0$ si \mathbf{r} ou \mathbf{r}' se situe sur les parois de la boîte.

III-2) Montrez qu'il existe une analogie mathématique entre cette équation et l'équation de Schrödinger d'une particule libre confinée dans une boîte. Établissez précisément les termes de cette analogie et donnez les correspondances entre les différentes variables. Quelle est l'interprétation de G en Mécanique Quantique ?

III-3) Vérifiez que l'équation précédente satisfaisant les bonnes conditions aux limites admet pour solution l'expression suivante quand l'origine des coordonnées est fixée à un sommet de la boîte :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', N) = g_x(r_x, r'_x, N) g_y(r_y, r'_y, N) g_z(r_z, r'_z, N)$$

avec

$$g_x(r_x, r'_x, N) = \frac{2}{L_x} \sum_{p=1}^{\infty} \sin\left(\frac{p\pi r_x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{p\pi r'_x}{L_x}\right) \exp\left(-p^2 \pi^2 N a^2 / 6L_x^2\right)$$

et des expressions équivalentes pour g_y et g_z .

III-4) On se place d'abord dans la limite d'un très grand volume, $R_0 = N^{1/2} a \ll L_x, L_y, L_z$.

- a) Calculez la fonction de partition totale, l'énergie libre et l'entropie de la chaîne. En déduire la pression exercée en moyenne par la chaîne sur les parois du récipient.

On admettra le résultat suivant : $\sum_{p=1,3,\dots}^{\infty} \frac{1}{p^2} = \frac{\pi^2}{8}$.

- b) Déduire du calcul précédent la pression totale exercée par les chaînes d'une solution diluée de polymère contenue dans le volume Ω . Commentez l'expression obtenue. Montrez que la mesure de cette pression osmotique permet de mesurer l'indice de polymérisation des chaînes si on connaît la concentration des monomères c .

III-5) On considère ensuite le cas d'une chaîne confinée entre deux plaques, $R_0 = N^{1/2} a \ll L_x, L_y$ mais $R_0 \gg L_z$, réalisable dans certains milieux poreux (en chromatographie ou en récupération assistée du pétrole), en piégeant des macromolécules dans des films de savons, ou encore dans certains dispositifs de mesures de force entre surfaces.

- a) Calculez l'entropie de confinement de la chaîne pour des chaînes très longues et montrez qu'elle s'écrit, à un terme logarithmique près :

$$S(L_z) = -k_B \frac{\pi^2 N a^2}{6L_z^2}$$

- b) En déduire la pression P_z que la chaîne exerce sur la surface perpendiculaire à l'axe z . Quelle est la force correspondante ? Évaluez son ordre de grandeur pour $L_z = 5 \text{ nm}$, $N = 10^4$ et $a = 0,2 \text{ nm}$.

Quatrième partie : Interactions entre monomères dans les polymères en solution

Si un matériau polymérique se dissout dans un solvant, c'est que les interactions attractives (en général de type van der Waals) entre les monomères et les molécules de solvant sont plus fortes que les interactions attractives entre monomères qui assuraient la cohésion du matériau massif. Dans un bon solvant, les contacts entre monomères sont donc énergétiquement défavorables et en général évités. Cet effet engendre une interaction effective dite de « volume exclu » entre les monomères : deux monomères ne peuvent pas se trouver dans un même voisinage en même temps.

IV-1) On a reproduit ci-après la simulation numérique d'une marche aléatoire sans recouplement à deux dimensions qui satisfait la condition de non-contact entre différentes portions de la chaîne (Fig. 4).

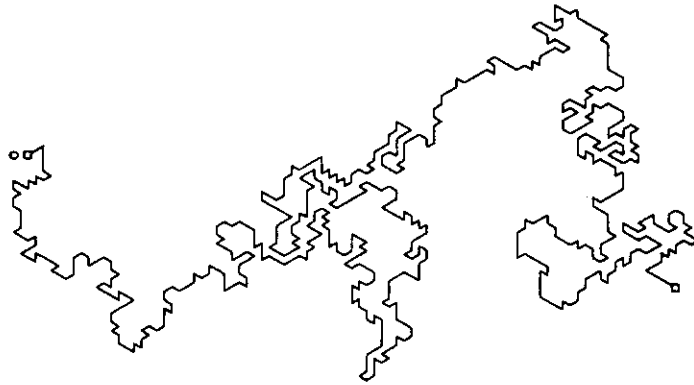


Fig. 4 – Marche aléatoire sans recoupement sur un réseau triangulaire à deux dimensions.

Comparez avec la figure (3). La chaîne à volume exclus vous paraît-elle fractale ? Comparez qualitativement la taille d'une chaîne à volume exclus et celle d'une chaîne idéale à nombre et dimension de monomères identiques. Expliquez la différence.

- IV-2) On constate empiriquement et on sait justifier théoriquement que la valeur quadratique moyenne de la distance bout à bout R d'une chaîne unique (isolée) soumise aux interactions de volume exclus obéit à une loi de puissance $R \cong aN^\nu$ où ν est un exposant qui dépend de la dimension de l'espace ; à trois dimensions, $\nu \approx 0,59$. On propose ci-dessous un raisonnement qui conduit à une valeur approchée de ν .

En constatant que le nombre de contacts entre un monomère donné en un point \mathbf{r} et les autres monomères est proportionnel à la concentration locale en monomère $c(\mathbf{r})$, on suppose que chaque monomère est soumis de la part des autres à un potentiel effectif local $u(\mathbf{r})$ répulsif et proportionnel à $c(\mathbf{r})$. On écrit $u(\mathbf{r})$ sous la forme suivante :

$$u(\mathbf{r}) = k_B T v(T) c(\mathbf{r}),$$

où $v(T)$ a les dimensions d'un volume (d'ordre a^3) et l'interprétation d'un second coefficient du viriel (dépendant a priori de la température) entre monomères.

- Soit R le rayon moyen d'une chaîne isolée de monomères en interaction et N le nombre de monomères. Calculez à un facteur numérique près la valeur moyenne $U(N, R)$ de l'énergie totale d'interaction de la chaîne considérée en fonction de R et des autres paramètres.
 - En supposant qu'on peut appliquer les résultats obtenus précédemment pour une chaîne idéale, évaluez à un facteur numérique près l'entropie $S(R, N)$ d'une chaîne isolée « à volume exclus » possédant un rayon R différent de celui de la chaîne idéale, $R_0 = N^{1/2} a$.
 - Calculez l'énergie libre totale de la chaîne considérée, $F(R, N)$ et tracez qualitativement sa courbe représentative en fonction de R . Montrez que l'énergie d'interaction tend à augmenter le rayon de la chaîne tandis que l'entropie tend à le diminuer. Quel est l'optimum ? Discutez et concluez.
 - On considère maintenant un matériau polymérique massif non cristallin formé de chaînes identiques enchevêtrées. Chaque monomère occupe un volume a^3 . Quel est le potentiel total d'interaction agissant sur un monomère ? Ce potentiel a-t-il un effet sur la structure d'une chaîne au milieu des autres ?
- IV-3) Les monomères d'une chaîne de polymère peuvent comporter des groupes ioniques susceptibles de se dissocier dans l'eau, c'est le cas de la plupart des macromolécules biologiques. On parle de « polyélectrolytes ». Bien que les interactions électrostatiques entre monomères conduisent à des comportements très différents de ceux d'une chaîne idéale, nous allons utiliser les résultats de la théorie des chaînes idéales pour prédire la structure d'une

chaîne de polyélectrolyte en solution diluée . Le nombre de monomères d'une chaîne est N et nous supposons que chaque monomère porte une charge électrostatique élémentaire e .

- En supposant que les monomères sont uniformément répartis en moyenne dans une sphère de rayon R , la dimension moyenne de la chaîne, calculez à un facteur numérique près, l'énergie électrostatique d'interaction entre monomères $U_e(R, N)$.
- Évaluez comme ci-dessus le coût entropique $S(R, N)$ d'un écart à la dimension moyenne d'une chaîne idéale $R_0 = N^{1/2}a$. Évaluez l'énergie libre de la chaîne et estimez le rayon R^* qui l'optimise. Quelles conclusions en tirez vous sur la structure globale de la chaîne ?

Cinquième partie : Etude de la structure des polymères par diffraction des neutrons

La structure de la matière est sondée à différentes échelles par différents rayonnements : lumière visible, rayons X, neutrons, électrons. Mais les rayons X interagissent peu avec des matériaux contenant des éléments légers comme les polymères, les électrons ne permettent pas d'étudier les liquides et la lumière visible n'a pas toujours la bonne résolution spatiale pour permettre d'étudier la structure interne des chaînes. Seule la diffraction des neutrons et les techniques de marquage isotopique associées (substitution des atomes d'hydrogène d'un corps par du deutérium) ont permis une étude approfondie de la structure des matériaux polymériques.

A un neutron de vitesse et de direction bien définies issu d'une source et d'un système de collimation adéquat est associée une onde monochromatique plane d'amplitude unité $\Psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})$ où \mathbf{k}_i est le vecteur d'onde du neutron. Cette onde est envoyée sur un ensemble de particules $\{j\}$, les noyaux des atomes ou molécules étudiés, dont les dimensions sont supposées ponctuelles par rapport à la longueur d'onde λ du rayonnement incident (Fig. 5).

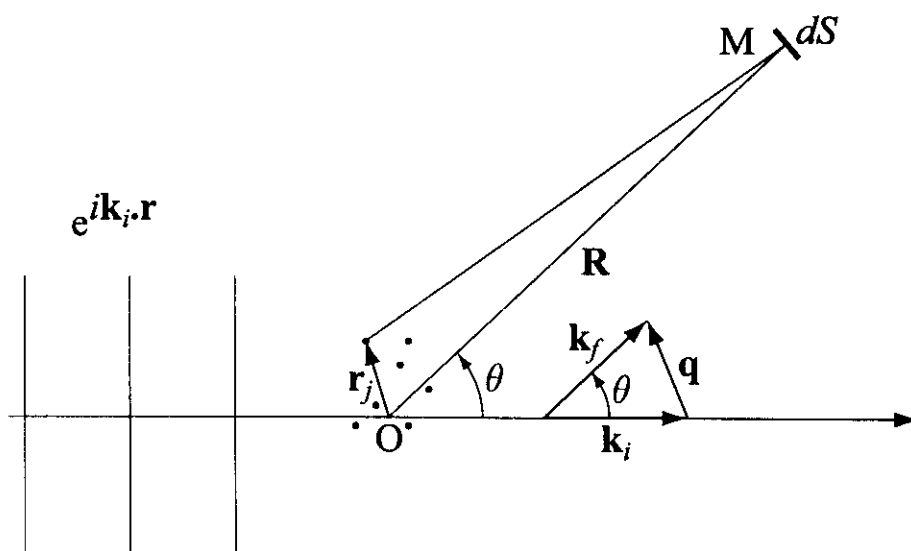


Fig. 5- Géométrie d'une expérience de diffusion de rayonnement

En négligeant tout effet inélastique, nous pouvons, sans résoudre l'équation de Schrödinger, supposer que chaque noyau diffusant j réémet une onde sphérique (une onde « s ») de même longueur d'onde que l'onde incidente. L'amplitude de l'onde sphérique est caractérisée par un facteur de déphasage sans dimension dépendant de la position de la particule j et par un facteur (réel positif ou négatif) b_j d'interaction neutron-noyau, qui a la dimension d'une longueur (parfois appelée longueur de Fermi) et qui dépend de la composition isotopique de l'élément considéré. C'est la détection de

l'interférence entre les différentes ondes émises qui apportent des informations sur la structure de l'échantillon.

V-1) Montrez que l'onde diffractée arrivant en un point M de coordonnée \mathbf{R} du détecteur situé très loin de l'échantillon et dont la direction fait un angle θ avec le faisceau incident est sphérique et s'écrit sous la forme

$$\Psi_d(\mathbf{R}) = b(\mathbf{q}) \frac{e^{ikR}}{R} \quad \text{avec} \quad b(\mathbf{q}) = \sum_j b_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j}$$

$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ est le vecteur de diffusion, \mathbf{k}_i est le vecteur d'onde de l'onde ou des particules incidentes et \mathbf{k}_f le vecteur d'onde des particules diffusées dans la direction d'observation $\mathbf{k}_f = k\mathbf{R}/R$. Le vecteur \mathbf{q} est proportionnel au transfert de quantité de mouvement des particules diffusées. Si $\|\mathbf{k}_i\| = \|\mathbf{k}_f\| = 2\pi/\lambda$,

$$\|\mathbf{q}\| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

V-2) Montrez que la section efficace différentielle, c'est à dire le nombre de neutrons diffractés par unité de flux incident et par unité d'angle solide dans une direction donnée, ou intensité diffusée, s'écrit en fonction de la position des centres diffuseurs à un instant donné selon l'expression :

$$I(\mathbf{q}) = \sum_{i,j} b_i b_j e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$$

En pratique, on mesure une moyenne de cette intensité prise au cours du temps d'accumulation des données, elle se confond en général avec la moyenne thermodynamique.

V-3) On rappelle que pour toute variable aléatoire x de distribution gaussienne

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{avec} \quad \langle x \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle x^2 \rangle = \sigma^2,$$

on a, lorsque la moyenne est notée par les crochets $\langle \rangle$:

$$\langle \exp(iq \cdot x) \rangle = \exp(-q^2 \langle x^2 \rangle / 2).$$

a) L'intensité diffusée par une chaîne idéale est proportionnelle à la quantité

$$P(q) = \sum_{i,j=1}^N \langle \exp(i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \rangle$$

quand tous les monomères ont la même longueur de diffusion. Calculez $P(q)$ et montrez qu'il est donnée par la formule suivante dite de « Debye »

$$P(q) = N^2 \left\{ \frac{2}{u} \left[1 - \frac{1}{u} (1 - \exp(-u)) \right] \right\} \quad \text{et} \quad u = \frac{Nq^2 a^2}{6}$$

On pourra traiter les indices i et j comme des variables continues.

b) Évaluez $P(q)$ dans les limites $qR_0 \ll 1$ et $qR_0 \gg 1$. Montrez en particulier que des expériences de diffraction de neutrons permettent de mesurer la taille et la masse moléculaire des chaînes de polymères.

Sixième partie : Equation d'état de films de savon et membranes de lipides

Les films de savon et les membranes des cellules biologiques sont composés de molécules « amphiphiles » formées de deux parties distinctes : une tête polaire hydrophile et une queue hydrocarbonée hydrophobe. Les films de savon à l'interface eau-air réalisent une monocouche, les

têtes polaires sont au contact de l'eau, les chaînes carbonées des queues restent dans l'air. Les membranes lipidiques des cellules biologiques sont des bicouches formées de deux monocouches symétriques avec leurs parties hydrophobes en contact. Dans les deux cas, la différence d'affinité chimique entre la partie hydrophile et hydrophobe conduit à leur ségrégation et à l'ancrage des chaînes par leur extrémité à la surface de l'eau (Fig. 6). (Cette situation d'ancrage de chaînes sur une surface est réalisée dans de nombreuses applications (contrôle de l'adhésion, lubrification, mouillabilité, anticorrosion)).

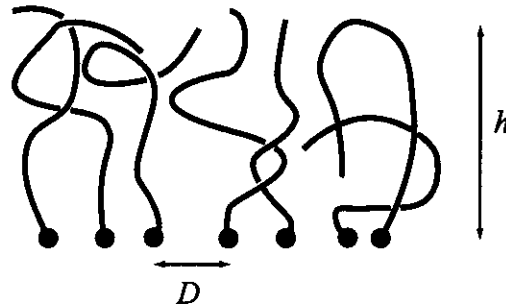


Fig. 6 – Structure d'une monocouche de savon ou d'une « demi-bicouche » de lipides.

Nous raisonnerons sur une monocouche dense où les molécules sont au contact l'une de l'autre et nous supposons qu'on peut assimiler les chaînes attachées à la surface à des chaînes idéales d'indice de polymérisation N . En l'absence de solvant, l'ensemble des chaînes hydrocarbonées forme une couche compacte d'épaisseur uniforme h et de densité constante égale à celle du matériau massif. Chaque monomère occupe un volume moléculaire a^3 . On appelle $\Sigma = D^2$ l'aire par chaîne, $1/\Sigma$ est la concentration de surface des chaînes (nombre par unité de surface), D est la distance moyenne entre point d'ancrage.

- VI-1) Exprimez l'épaisseur de la couche h en fonction de N , Σ et a . Quelle est la condition sur Σ pour que les chaînes soient étirées par rapport à leur dimension à l'état non perturbé $R_0 = N^{1/2}a$?
- VI-2) Dans une monocouche de savon ou la moitié d'une bicouche de lipides, les chaînes sont au contact de l'eau et ce contact a un coût énergétique important (sinon les chaînes seraient solubles dans l'eau). On appelle γ_0 l'énergie de surface (en J/m^2) entre l'eau et le liquide de chaînes hydrocarbonées ($\gamma_0 \approx 30 \text{ mJ/m}^2$). Calculez W_s , l'énergie de contact moyenne d'une chaîne avec l'eau.
- VI-3) En supposant qu'on peut appliquer les résultats de la deuxième partie, évaluez à un facteur numérique près l'énergie libre moyenne d'étirement d'une chaîne F_e . Donnez l'expression de l'énergie libre totale d'une chaîne F_c dans la monocouche en ignorant pour la simplicité du raisonnement la contribution des têtes polaires. Tracez la courbe représentative $F_c(\Sigma)$.
- VI-4) Dans une monocouche de savon à la surface de l'eau, l'aire totale S et le nombre de molécules N_s sont fixés par l'expérimentateur. Calculez l'énergie libre totale F_T et γ , l'énergie libre de la monocouche par unité de surface à nombre de molécules constant :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F_T}{\partial S} \right)_{N_s}$$

Donnez son interprétation et un moyen de la mesurer.

- VI-5) Dans un agrégat de lipides formé spontanément par auto-association des molécules et particulièrement dans une bicouche, les molécules sont libres d'optimiser l'aire par chaîne.

Quelle est la condition déterminant la valeur d'équilibre Σ^* de l'aire par chaîne et quelle est cette valeur ? Quelle est alors l'épaisseur d'équilibre h^* ?
 Évaluez un ordre de grandeur de ces quantités pour $N = 20$ et $a = 0,2$ nm.

Septième partie : Dynamique des polymères

Sous l'effet de l'agitation thermique une chaîne de polymère en solution se déplace aléatoirement en changeant constamment de forme. Le but de cette partie est d'estimer les ordres de grandeur des temps des différents mouvements et d'examiner comment ils sont reliés au comportement d'une chaîne dans un écoulement.

VII-1) L'approximation la plus simple et la plus forte est d'ignorer la structure interne de la chaîne et de ne considérer que le mouvement de son centre de gravité de coordonnée \mathbf{r} . Si \mathbf{F} est la force totale que les molécules de solvant exercent sur la chaîne de masse M , l'équation du mouvement de la chaîne est $M\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}$. On admettra après Langevin que \mathbf{F} peut être décomposée en une composante moyenne $\langle \mathbf{F} \rangle$ reliée à la friction que le fluide exerce sur la chaîne et une composante aléatoire $\mathbf{f}(t)$ indépendante de la vitesse et de la position de la chaîne pour des temps suffisamment grands, soit :

$$\mathbf{F} = \langle \mathbf{F} \rangle + \mathbf{f}(t)$$

On introduit ζ_c le coefficient de friction de la chaîne telle que $\langle \mathbf{F} \rangle = -\zeta_c \dot{\mathbf{r}}$ quand le solvant est au repos. On admettra que les composantes $f_x(t)$, $f_y(t)$, $f_z(t)$ sont des « bruits » complètement aléatoires de valeur moyenne nulle et que leurs valeurs à des instants différents ne sont pas corrélées. On a donc les égalités :

$$g_{ij}(\tau) = \langle f_i(t) f_j(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T dt f_i(t) f_j(t+\tau) = 0$$

si i et j ($= x, y$ ou z) sont différents et si τ est différent de 0. L'invariance par renversement du temps à l'échelle microscopique impose que les g_{ij} soient des fonctions paires de τ . On peut résumer les différentes conditions par les expressions suivantes :

$$\langle f_i(t) \rangle = 0, \quad g_{ij}(\tau) = A \delta_{ij} \delta(\tau)$$

où A est la valeur quadratique moyenne des f_i (indépendante de i dans un milieu isotrope), δ_{ij} le symbole de Kronecker et $\delta(\tau)$ la fonction de Dirac.

Écrivez l'équation du mouvement de la particule considérée.

Quel est d'après cette équation le temps mis par la particule pour « oublier » des conditions initiales données ? Évaluez et commentez l'ordre de grandeur de ce temps pour une particule de rayon $R = 10$ nm, de masse volumique $d = 1$ g/cm³, dont le coefficient de friction est décrit par la loi de Stokes $\zeta_c = 6\pi\eta_s R$ dans un solvant de viscosité $\eta_s = 10^{-3}$ Pa.s.

VII-2) On considère pour simplifier mais sans restreindre la validité des conclusions une particule partant de l'origine ($\mathbf{r}(t=0) = 0$) avec une vitesse initiale nulle ($\mathbf{v}(t=0) = 0$). Montrez que la solution formelle de l'équation du mouvement est

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{M} \int_0^t dt' \mathbf{f}(t') \exp\left(-\frac{\zeta_c}{M}(t-t')\right).$$

VII-3) Calculez la valeur quadratique moyenne de la vitesse à l'instant t (quand la vitesse à l'instant initial est nulle). Montrez qu'à l'équilibre thermodynamique à la température T , on doit avoir la relation $A = 2k_B T \zeta_c$.

VII-4) Dans un liquide, les effets de friction sont forts et les forces d'inertie sont négligeables aux temps relativement longs qui caractérisent la dynamique des polymères.

a) Comment se simplifie l'équation d'évolution de la vitesse?

Montrez que la valeur quadratique moyenne du déplacement de la particule entre l'instant 0 et l'instant t suit la loi de diffusion $\langle r^2(t) \rangle = 6Dt$ avec un coefficient de diffusion D donné par la relation d'Einstein :

$$D = k_B T / \zeta_c$$

b) Évaluez D dans les deux hypothèses suivantes :

i) hypothèse 1 (modèle de Rouse) : chaque monomère contribue de façon identique à la friction donc $\zeta_c \approx N\zeta_0$ où ζ_0 est le coefficient de friction d'un monomère, $\zeta_0 \approx 6\pi\eta_s a$.

ii) hypothèse 2 (modèle de Zimm) : une chaîne de polymère se comporte comme une sphère pleine de rayon R_0 , à laquelle s'applique la loi de Stokes, $\zeta_c = 6\pi\eta_s R_0$.

Quel modèle paraît le plus pertinent ?

VII-5) Pour décrire maintenant les mouvements internes de la chaîne, nous utilisons un modèle très simplifié d'« haltère élastique » formée de deux particules quasi-ponctuelles situées en \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 reliées entre elles par un ressort d'extension $\mathbf{R} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ et de raideur K . On suppose que les forces de friction du solvant sont concentrées sur les deux particules auxquelles on attribue un coefficient de friction ζ . On néglige dans la suite l'inertie des particules. Chacune d'elles est soumise à une force aléatoire $f_1(t)$ ou $f_2(t)$ associée à l'agitation thermique. Ces forces ne sont pas corrélées et vérifient chacune les équations introduites ci-dessus.

a) Quelle doit être la valeur et la signification de K pour reproduire à l'équilibre thermodynamique à la température T la valeur correcte de l'élongation quadratique moyenne d'une chaîne idéale, $R_0^2 = Na^2$?

b) A partir de l'analyse qualitative de l'équation du mouvement des extrémités de l'haltère dans le solvant au repos (en négligeant l'écoulement créé par les déplacements des particules) exprimez à un facteur numérique près le temps caractéristique de relaxation du mouvement interne de l'haltère, τ_N .

Comment dépend-il de l'indice de polymérisation dans les modèles de Rouse et de Zimm? Évaluez le dans chaque cas pour $N = 10^4$, $a = 0,2$ nm, $\eta_s = 10^{-3}$ Pa.s.

c) En généralisant intuitivement le résultat précédent, calculez à un facteur numérique près dans les différentes hypothèses le temps de relaxation τ_p d'une sous-partie de la chaîne contenant p monomères. Commentez ces résultats.

VII-6) Quand on dissout un polymère dans un solvant la viscosité augmente toujours. Considérons la situation où un fluide est confiné entre deux plaques parallèles au plan xOy se déplaçant l'une par rapport à l'autre à la vitesse v_x dans la direction x . La force F_x qu'il faut exercer sur la plaque supérieure pour maintenir l'écoulement, la plaque inférieure restant fixe, est proportionnelle à l'aire A de la plaque, à la vitesse de déplacement v_x et inversement proportionnelle à la distance entre les plaques d_z :

$$F_x = A\eta \frac{v_x}{d_z}$$

La contrainte $\sigma_{xz} = F_x/A$ est proportionnelle au gradient de vitesse

$$g = \frac{v_x}{d_z} = \frac{\partial v_x}{\partial z} \text{ (loi de Newton),}$$

et la constante de proportionnalité définit la viscosité η . La présence des molécules de polymères dans un solvant de viscosité η_s modifie la distribution des contraintes, on écrit

$$\text{alors } \sigma_{xz} = \eta_s \frac{\partial v_x}{\partial z} + \delta\sigma_{xz}.$$

σ_{xz} est aussi la composante selon Ox de la force par unité de surface que la partie supérieure du fluide exerce sur la partie inférieure à travers un plan Π du fluide de cote z , parallèle à xOy . On suppose que la contribution principale du polymère à cette force est due à la tension des chaînes au point où celles-ci traversent le plan considéré.

- a) Calculez le volume dans lequel doit se trouver le centre de gravité d'une haltère d'élongation \mathbf{R} pour que celle-ci coupe le plan Π .
Si c est la concentration en monomère (nombre de monomères par unité de volume) on note $c_p = c/N$ le nombre de chaîne par unité de volume et on définit $\Psi(\mathbf{R}, t)d^3\mathbf{R}$ comme la probabilité qu'a une chaîne de posséder une élongation et une orientation définies par \mathbf{R} à $d^3\mathbf{R}$ près. Calculez alors le nombre d'haltères d'extension et d'orientation \mathbf{R} coupant le plan Π .

Quelle est la force transmise par chaque chaîne d'élongation \mathbf{R} ?

- b) Montrez que $\delta\sigma_{xz} = c_p K \langle R_x R_z \rangle$, la valeur moyenne étant prise sur la distribution Ψ .
c) L'écoulement de cisaillement défini par $v_x(z) = gz$, $v_y = v_z = 0$ peut être considéré comme la superposition de deux écoulements \mathbf{v}_r et \mathbf{v}_e définis par les relations

$$\mathbf{v}_r(x, z) = (gz/2, 0, -gx/2) \text{ et } \mathbf{v}_e(x, z) = (gz/2, 0, gx/2).$$

Tracez et interprétez les lignes de courant associées respectivement à \mathbf{v}_r et \mathbf{v}_e . Expliquez qualitativement les effets de ces deux champs de vitesse sur le mouvement d'une haltère située à l'origine. Expliquez pourquoi la viscosité d'une solution de polymère dépend en général du cisaillement imposé.

VII-7) On suppose que la présence de l'haltère ne modifie pas l'écoulement imposé et que l'écoulement lui-même ne modifie pas les forces aléatoires exercées par le solvant sur les particules. On néglige comme précédemment les effets d'inertie.

- a) Ecrivez les équations du mouvement de la coordonnée relative $\mathbf{R} = (R_x, R_y, R_z)$ en faisant apparaître séparément les contributions des deux écoulements \mathbf{v}_r et \mathbf{v}_e .
b) Donnez à partir de ces équations mais sans les résoudre l'expression à un facteur numérique près de la valeur moyenne $\langle R_x(t)R_z(t) \rangle$ pour des temps grands $t \gg \tau_N$ et des petits cisaillements ($g\tau_N \ll 1$).

En déduire que l'accroissement de viscosité dû au polymère est donné par la relation de proportionnalité :

$$\eta - \eta_s \propto \frac{c}{N} \zeta R_0^2 \propto \frac{c}{N} k_B T \tau_N.$$

- c) On suppose que le coefficient de friction de la chaîne de polymère ζ est donné par le modèle de Zimm, $\zeta \approx \eta_s R_0$.

Donnez un ordre de grandeur de $\frac{\eta - \eta_s}{\eta_s}$ pour $c \approx c^*$.

Rapport sur le problème de physique

L'épreuve C a pour but de tester l'aptitude des candidats à mobiliser leurs connaissances de physique et à les appliquer pour résoudre des problèmes originaux et variés, proches de la recherche contemporaine. Cette aptitude doit servir aux futurs enseignants à intégrer dans leurs cours, leurs exercices, leurs projets bibliographiques ou expérimentaux des exemples intéressants et modernes.

Le sujet choisi cette année portait sur la physique des polymères, une discipline née il y a environ soixante ans et illustrée par de grands noms parmi lesquels H.A. Kramers, P. Debye, W. Kuhn, P.J. Flory, I. Lifshitz, S.F. Edwards et P.G. de Gennes. Il faisait appel à des notions essentielles, mais relativement élémentaires, de mécanique statistique (marche au hasard, mouvement Brownien), de thermodynamique, de théorie de la diffraction et d'hydrodynamique, avec quelques allusions à la mécanique quantique.

L'épreuve a parfaitement rempli son rôle sélectif en étalant les notes sur toute la gamme accessible. Chacune des sept parties était affectée d'un poids à peu près équivalent dans la note finale et il suffisait de traiter deux parties pour acquérir une chance de succès raisonnable à l'épreuve. Répétons à ce propos comme dans les rapports précédents qu'il est beaucoup plus avantageux du point de vue de l'effort intellectuel à fournir et de la note qui en résultera de traiter complètement un nombre restreint mais cohérent de questions ou de parties que de « zapper » sur les questions en ne récoltant que des miettes. Rappelons également que les questions qualitatives et les évaluations numériques (avec les unités !) sont au moins aussi fortement rétribuées que les calculs algébriques.

La première partie (souvent bien traitée), fondée sur la notion classique de marche aléatoire, laissait une grande place au raisonnement qualitatif ; il était cependant nécessaire d'être rigoureux et clair dans les arguments. Il fallait mentionner l'indépendance statistique de l'orientation de monomères différents pour valider le calcul de la distance quadratique moyenne des extrémités d'une chaîne. La question I-2-c sur la conformation des chaînes dans les différents régimes de concentration a souvent été l'occasion de constater l'emprise des préjugés et des raisonnements préscientifiques quand il s'agit de se lancer dans l'inconnu : alors que le raisonnement et la simulation numérique montraient explicitement qu'une chaîne sans contrainte adoptait une conformation en pelote aléatoire, de nombreux candidats ont déplié et allongé complètement les chaînes en solution diluée en utilisant l'argument qu'elles devaient occuper tout la place accessible et les ont enroulées sur elle-mêmes en solution concentrée, négligeant leurs possibilités d'enchevêtrement. Les arguments qualitatifs sur les fractals exprimant leur invariance d'échelle (question I-3-b et -c) sont visiblement peu familiers à de nombreux candidats.

La seconde partie, plus formelle que la première, nécessitait une bonne assimilation des connaissances de base de la théorie des probabilités (multiplication de probabilités d'événements indépendants, sommation de probabilités d'événements s'excluant mutuellement) qui fait souvent défaut. Les explications demandées pour justifier les résultats donnés dans l'énoncé (en particulier en II-1) sont alors souvent confuses. Très peu de candidats ont obtenu l'expression de l'équation de diffusion (II-3) à partir de l'équation intégrale en construisant la relation de récurrence entre $G(N)$ et $G(N+1)$, un résultat non trivial mais classique de la théorie des marches aléatoires, de la diffusion et du mouvement Brownien. Il fallait utiliser le fait (suggéré par l'énoncé de la question II-3) que $G(N)$ varie beaucoup plus lentement que $G(1)$ pour développer $G(N)$ au second ordre dans la variable d'espace. Plus graves ont été les confusions inadmissibles entre équation de diffusion et

équation de propagation (de type d'Alembert) lorsque l'énoncé demandait de citer différents domaines de la physique où des équations analogues à l'équation de diffusion apparaissaient. L'équation de diffusion déduite n'est valable qu'à grande échelle, c'est la raison pour laquelle elle est indépendante des détails microscopiques. La vérification de la solution gaussienne de l'équation de diffusion a donné lieu à des erreurs d'expression du Laplacien en coordonnées sphériques qui ont été sanctionnées (il n'était d'ailleurs pas utile d'utiliser ces coordonnées). La question II-7 était essentielle pour comprendre l'analogie entre une chaîne et un oscillateur harmonique, très utilisée dans la suite; elle n'a pas posé de problèmes particuliers. Les effets thermiques (question II-8) ont été moins compris, en particulier le refroidissement de la chaîne lors d'une diminution adiabatique de la tension (refroidissement analogue à la désaimantation adiabatique d'un corps paramagnétique si on effectue la correspondance exacte force-champ magnétique et allongement-aimantation). Mentionnons la description de ces effets par Feynman (Mécanique 2, chapitre 44).

La troisième partie esquissait l'analogie (découverte par S.F. Edwards) entre la configuration d'une chaîne de polymère et la trajectoire d'une particule quantique au sens de Feynman. L'analogie avec l'équation de Schrödinger n'est pas fortuite et reste vraie en présence d'un potentiel extérieur. Les candidats se sont souvent perdus dans les calculs sans reconnaître la loi des gaz parfaits ou de van t'Hoff quand elle se manifestait (question III-4). Le résultat de la question III-5 est l'analogie de l'énergie de confinement (en $1/L^2$) d'un électron dans une boîte de dimension L .

La quatrième partie, très qualitative et sans calcul compliqué, était relativement difficile. Il est vrai qu'il a fallu les contributions de deux prix Nobel (P.J. Flory en 1974 et P.G. de Gennes en 1991) et de nombreux autres travaux pour décrire complètement les effets des interactions entre monomères sur la structure des chaînes de polymères. La première question (IV-1) illustre le danger des sondages et le caractère a posteriori des évidences scientifiques : 50% des candidats trouvent que la simulation numérique présentée montre qu'une marche aléatoire sans recoupement n'est pas fractale. Ce qui n'est pas vrai. La fin de cette partie abordait également le problème d'éventuelles répulsions électrostatiques entre monomères qui étirent complètement les chaînes et font fortement gonfler ce genre de matériaux polymériques en présence d'eau (c'est le secret du pouvoir absorbant des couches-culottes !). Trop de candidats n'ont pas su deviner la dépendance en N^2/R de l'énergie électrostatique d'une chaîne de taille R possédant N monomères (question IV-3-a), conséquence simple et directe de la loi de Coulomb.

La cinquième partie concernait l'application d'une description « à la Huyghens-Fresnel » au phénomène de diffraction des neutrons par un matériau. Il était important de bien faire apparaître dans le calcul la phase relative de l'onde incidente et de l'onde diffractée. Une erreur souvent rencontrée est de confondre l'écriture de la phase d'une onde sphérique avec celle d'une onde plane en produit scalaire $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$. Le calcul de Debye (question V-3), qui est assez lourd, n'a en général pas été mené à terme, et le calcul du développement limité du facteur de structure aux petits vecteurs de diffusion a entraîné beaucoup d'erreurs.

Les théories des polymères peuvent aussi s'appliquer à des chaînes relativement courtes et fournissent une description relativement simple et réaliste du comportement des molécules amphiphiles de types savons, détergents ou lipides dont on trouvait un exemple (dû à P.G. de Gennes) dans la sixième partie. Abordée par de nombreux candidats, elle a souvent été bien traitée.

Peu de candidats en revanche ont abordé la dernière partie consacrée à la description élémentaire des propriétés dynamiques et rhéologiques des chaînes de polymères. Le cadre naturel est la théorie de Langevin du mouvement Brownien dont on retrouvait les principaux résultats dans la première moitié de la partie. Le calcul de la valeur quadratique moyenne de la vitesse a fait apparaître le manque de familiarité des candidats avec le maniement des fonctions de corrélation. La subtile distinction entre les modèles dits de « Zimm » ou de « Rouse » n'a pas été perçue (VII-4-b). C'est Zimm qui a raison, les pelotes de polymères entraînent le solvant avec elles et se comportent d'un point de vue hydrodynamique comme des sphères pleines. La seconde moitié de cette septième partie était finalement plus facile : il fallait décrire qualitativement le mouvement d'un ressort amorti dans un écoulement de cisaillement simple qui tend d'une part à faire tourner le ressort et d'autre part à l'étirer à 45° de la direction de la vitesse. La dissipation accrue due à l'étirement du ressort représente la contribution d'une chaîne de polymère à la viscosité de la solution comme l'a montré le physicien hollandais H.A. Kramers en 1945. On savait calculer pour la première fois la viscosité d'un fluide complexe à partir de considérations microscopiques.

EPREUVES ORALES

Les épreuves définitives (pratiques et orales) se sont déroulées au Lycée Marcelin Berthelot de Saint Maur.

Elles ont duré du 20 juin au 23 juillet 2000.

Le Jury a délibéré immédiatement après la fin des épreuves. Les résultats ont été proclamés le 24 juillet, et le Jury a reçu aussitôt les candidats qui le désiraient, afin de commenter leurs épreuves.

DEROULEMENT DES EPREUVES ORALES

Les candidats admissibles à l'Agrégation de Physique reçoivent une convocation pour une série d'oral, comportant trois épreuves réparties en général sur 5 ou 6 jours.

La série commence par un tirage au sort le premier jour. Chaque candidat tire au sort un numéro, correspondant à trois enveloppes contenant les sujets :

- leçon de Physique (coefficient 4)
- leçon de Chimie (coefficient 3)
- montage de Physique (coefficient 3)

Ces enveloppes seront ouvertes par le candidat au début de chacune des épreuves, qui commencent dès le lendemain du tirage au sort, selon l'horaire suivant

(Attention, les transports en commun fonctionnent qu'à partir de 5h30).

Ouverture du sujet	5h10	6h30	7h50	11h20	12h40	14h00
Début de l'épreuve	9h20	10h40	12h00	15h30	16h50	18h10

Une épreuve se déroule de la façon suivante:

- ouverture du sujet tiré au sort : un sujet obligatoire pour les leçons, et un sujet à choisir parmi deux proposés pour le montage

- 4 h de préparation à l'épreuve (10 minutes supplémentaires étant allouées pour permettre les déplacements entre étages)

- 1 h 20 d'épreuve, dont 50 min pour l'exposé d'une leçon ou 40 min pour la présentation du montage, le reste du temps pouvant être utilisé par le Jury pour les questions.

L'usage des calculatrices personnelles n'est pas autorisé.

Les épreuves sont publiques.

Il est demandé aux candidats de se munir d'une pièce d'identité en cours de validité, de transparents vierges et de marqueurs pour rétroprojection, ainsi que d'une blouse pour la leçon de Chimie.

A la fin du tirage au sort, les candidats peuvent visiter les bibliothèques et la collection de matériel de Physique et de Chimie. Ils pourront également le faire pendant les deux premiers jours d'épreuve de leur série à 18 h 15 .

Le matériel ainsi que les livres et documents, doivent être envoyés ou déposés (éventuellement par les candidats eux-mêmes), au plus tard avant le début de la première épreuve de la première série. Pour le matériel il est nécessaire de fournir un inventaire et une notice de fonctionnement Ils seront impérativement récupérés le jour de la proclamation des résultats.

LEÇONS DE PHYSIQUE 2000

1. Conservation en mécanique du point et du solide de la quantité de mouvement, du moment cinétique et de l'énergie. Exemples et applications. (MP, PC ou 1^{er} CU)
2. Contact entre deux solides. Frottement de glissement. Exemples. (PC ou 1^{er} CU)
3. Caractère non galiléen du référentiel terrestre. Conséquences. (PCSI ou 1^{er} CU)
4. Mouvement d'un solide autour d'un axe fixe. Equilibrage statique et dynamique. Exemples. (1^{er} CU)
5. Approximation gyroscopique. Effets dans les domaines macroscopique et microscopique. (1^{er} CU)
6. Utilisation des lois de conservation dans le problème à deux corps. Applications (gravitation, champ de force coulombien). (MPSI, PCSI ou 1^{er} CU)
7. Principes de la cinématique relativiste. Durée propre. Longueur propre. (1^{er} CU)
8. Collisions en relativité restreinte : application à l'étude des noyaux et des particules élémentaires. (1^{er} CU)
9. Mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique indépendant du temps. Applications. (1^{er} CU)
10. Description cinématique d'un fluide en mouvement. Exemples. (PC)
11. Modèle de l'écoulement parfait d'un fluide ; validité. Equation d'Euler. Théorèmes de Bernoulli. Applications. (PC)
12. Notion de viscosité d'un fluide. Ecoulements visqueux, nombre de Reynolds. Exemples simples. (PC)
13. Equations de bilan en mécanique des fluides : exemples et applications (PC ou 1^{er}CU)
14. Modèle du gaz parfait. Interprétations cinétiques de la pression et de la température. Limitations du modèle. (MPSI, PCSI)
15. Premier principe de la thermodynamique : énergie interne. Conséquences. (MPSI, PCSI)
16. Facteur de Boltzmann. Applications. (1^{er} CU)
17. Exemples de phénomènes irréversibles ; bilans d'entropie. (MP ou 1^{er} CU)
18. Notion d'état microscopique. Interprétation statistique de l'entropie. Exemples. (1^{er} CU)
19. Application des deux premiers principes de la thermodynamique au fonctionnement des machines thermiques. (MPSI, PCSI ou 1^{er} CU)
20. Evolution et condition d'équilibre des systèmes thermodynamiques : potentiels thermodynamiques. (PC)
21. Etude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases. Exemples. (PC ou 1^{er} CU)
22. Rayonnement d'équilibre thermique. Corps noir. Applications (la démonstration de la loi de Planck est exclue). (MP ou 1^{er} CU)
23. Etude d'un phénomène de transport : conduction thermique ou diffusion de particules, au choix. Applications. (1^{er} CU)
24. Mécanismes de la conduction électrique. Loi d'Ohm. Effet Hall. Applications. (PCSI ou 1^{er} CU)
25. Exemples de couplage électromécanique : haut-parleur électrodynamique, moteurs... Bilans énergétiques. (PC, PSI ou 1^{er} CU)
26. Utilisation des propriétés de symétrie dans l'étude des champs électromagnétiques. Exemples. (1^{er} CU)
27. Dipôles magnétiques. Aspects macroscopique et microscopique. (1^{er} CU)
28. Induction électromagnétique. Applications (on pourra se limiter au cas d'un circuit mobile soumis à un champ magnétique statique \mathbf{B} et au cas d'un circuit fixe dans un champ \mathbf{B} non permanent). (PC ou 1^{er} CU)
29. Système de deux circuits filiformes dans l'approximation des régimes quasi-permanents : inductance mutuelle, inductance propre. Aspects énergétiques. (PC ou 1^{er} CU)
30. Energie du champ électromagnétique : vecteur de Poynting ; densité d'énergie électromagnétique (les milieux diélectriques et magnétiques sont exclus de l'étude). (PC ou 1^{er} CU)

31. Propriétés et applications du rayonnement dipolaire électrique. (MP, PC) mique, télescope, appareil photographique, microscope...). (1^{er} CU)
32. Exemples simples de phénomènes de propagation unidimensionnels. Ondes progressives, ondes stationnaires. Aspects énergétiques. (1^{er} CU) 47. Obtention d'interférences à deux ondes en optique. Notion de cohérence. (PC ou 1^{er} CU)
33. Chaîne linéaire infinie d'oscillateurs harmoniques. Modes propres. Approximation des milieux continus. (PC ou 1^{er} CU) 48. Interféromètres à division d'amplitude. Applications. (1^{er} CU)
34. Ondes sonores dans les fluides. Approximation acoustique. Aspect énergétique. (PC ou 1^{er} CU) 49. Diffraction de Fraunhofer. Applications. (1^{er} CU)
35. Etats de polarisation des ondes électromagnétiques planes monochromatiques se propageant dans le vide. Mise en évidence. (PC) 50. Réseaux plans en optique. (1^{er} CU)
36. Propagation dans un milieu dispersif : vitesse de phase, vitesse de groupe : paquets d'ondes planes et évolution. Exemples. (PC ou 1^{er} CU) 51. Phénomènes de résonance dans les systèmes linéaires. Exemples. (1^{er} CU)
37. Notions sur les processus microscopiques de polarisation des milieux diélectriques en régime statique. (1^{er} CU) 52. Systèmes bouclés. Transmittance. Stabilité. Application aux asservissements. (PSI ou 1^{er} CU)
38. Etude macroscopique de la polarisation du champ électrique \mathbf{E} et du vecteur \mathbf{D} dans les milieux diélectriques. (1^{er} CU) 53. Exemples de filtres linéaires d'ordre un et deux en électricité. Fonction de transfert et réponse temporelle. Application au filtrage d'un signal périodique. (PSI ou 1^{er} CU)
39. Réflexion et réfraction d'une onde électromagnétique monochromatique plane à la surface de séparation entre deux milieux diélectriques linéaires homogènes isotropes. (1^{er} CU) 54. Comportement dynamique des systèmes couplés : oscillateurs à deux degrés de liberté en mécanique classique, systèmes à deux niveaux d'énergie en physique quantique. Analogie et différences. (1^{er} CU)
40. Dispersion et absorption d'une onde électromagnétique plane dans un milieu diélectrique. Modélisation microscopique. (PC) 55. Exemples d'effets de non linéarité sur le comportement d'un oscillateur. (MPSI ou 1^{er} CU)
41. Effet de peau. Réflexion des ondes électromagnétiques planes à la surface d'un milieu conducteur. (MP ou 1^{er} CU) 56. Le photon. Energie et quantité de mouvement. (1^{er} CU)
42. Paramagnétisme. Approche du ferromagnétisme dans l'approximation du champ moyen. Température critique. (PC ou 1^{er} CU) 57. Dualité onde-corpuscule : Relation de Louis de Broglie ; inégalités d'Heisenberg. Applications. (1^{er} CU)
43. Propriétés macroscopiques des corps ferromagnétiques ; applications aux circuits magnétiques. (PC) 58. Quantification de l'énergie des atomes. (1^{er} CU)
44. Notion de rayon lumineux. Principe de Fermat. Conséquences. (1^{er} CU) 59. Cohésion de la matière : interaction entre atomes, molécules, ions ; aspect énergétique. (PC ou 1^{er} CU)
45. Miroir plan. Miroirs sphériques. Applications. (1^{er} CU) 60. Puits de potentiel : exemples et applications en physique quantique. (1^{er} CU)
46. Application des lois de l'optique à l'étude d'un instrument d'optique au choix (lunette astrono- 61. Effet tunnel. Applications. (1^{er} CU)
62. Absorption, émission spontanée ou induite du rayonnement : coefficients d'Einstein. Applications. (1^{er} CU)

LEÇONS DE CHIMIE 2000

1-Classification périodique des éléments. Illustration des analogies et des différences de propriétés dans une colonne du tableau périodique.

(2^{nde} générale et technologique)

2-Approche expérimentale et définition de l'élément chimique: exemple du cuivre. Equation-bilan d'une réaction chimique.

(2^{nde} générale et technologique)

3-Approche expérimentale et définition de l'élément chimique: exemple du carbone. Equation-bilan d'une réaction chimique.

(2^{nde} générale et technologique)

4-Quantité de matière, réaction chimique et stoechiométrie: aspects théoriques et illustration expérimentale.

(2^{nde} générale et technologique)

5-Etude des propriétés physico-chimiques du dihydrogène. Applications industrielles.

(2^{nde} GT: option techniques des sciences physiques)

6-Etude des propriétés physico-chimiques du dioxygène. Applications industrielles.

(2^{nde} GT: option techniques des sciences physiques)

7-Etude des propriétés physico-chimiques du fer. Applications industrielles.

(2^{nde} GT: option techniques des sciences physiques)

8-Couple oxydant-réducteur: classification qualitative puis quantitative des couples métal-cation correspondants.

(1^{ere} scientifique)

9>Action des solutions acides sur les métaux; place du couple H^+_{aq}/H_2 dans la classification des couples rédox; définition du potentiel standard.

(1^{ere} scientifique)

10-Généralisation du concept d'oxydo-réduction aux réactions par voie sèche: nombre d'oxydation d'un élément; utilisations.

(1^{ere} scientifique)

11-Principe de fonctionnement des piles et accumulateurs usuels.

(1^{ere} scientifique)

12-Exemples d'électrolyses en solution aqueuse; applications industrielles.

(1^{ere} scientifique)

13-Notion de chaleur de réaction: illustration expérimentale; énergie de liaison; applications.

(1^{ere} scientifique)

14- Dissolution dans l'eau de composés ioniques.

(1^{ere} scientifique)

15-Dissolution dans l'eau de composés moléculaires.

(1^{ere} scientifique)

16-Les oxydes d'azote: formation; aspects industriels; problèmes liés à la pollution.

(1^{ere} scientifique)

17-Les oxydes de soufre: formation; aspects industriels; problèmes liés à la pollution.

(1^{ere} scientifique)

18-Oxydation des composés organiques comportant une fonction oxygénée.

(1^{ere} scientifique)

19-Réactions radicalaires: exemples de réactions en chaîne.

(1^{ere} S: option sciences expérimentales)

20-Colorants: extractions, synthèses, utilisations.

(1^{ere} S: option sciences expérimentales)

21-Dosages d'oxydo-réduction par iodométrie: principe et applications.

(1^{ere} S: option sciences expérimentales)

22-Dosages par précipitation: principe et applications.

(1^{ere} S: option sciences expérimentales)

23-Principe de la spectrophotométrie UV-visible: application aux dosages.

(1^{ere} S: option sciences expérimentales)

24-Ions complexes: obtention, structure, propriétés. Applications.

(1^{ere} S: option sciences expérimentales)

25-Dosages complexométriques: principe et applications.

(1^{ere} S: option sciences expérimentales)

- 26-Les savons: mode d'action et préparation à partir des triglycérides.
(Terminale sciences médico-sociales)
- 27-Etude de l'eau de Javel: obtention: propriétés: dosage.
(Terminale sciences médico-sociales)
- 28-Etude de l'eau oxygénée: obtention: propriétés: dosage.
(Terminale sciences médico-sociales)
- 29-Les acides α -aminés. Synthèse peptidique.
(Terminale sciences médico-sociales)
- 30-Acido-basicité de Brønsted: rôle du solvant: classification des couples acide-base en solution aqueuse.
(Terminale scientifique)
- 31-Action d'une base forte sur les monoacides en solution aqueuse. Applications.
(Terminale scientifique)
- 32-Action d'un acide fort sur les monobases faibles en solution aqueuse. Applications.
(Terminale scientifique)
- 33-L'effet tampon: mise en évidence. applications.
(Terminale scientifique)
- 34-Choix d'un indicateur coloré pour un dosage acide-base (on ne se limitera pas aux monoacides et aux monobases).
(Terminale scientifique: spécialité)
- 35-Etude d'une cinétique de réaction (catalyse exclue).
(Terminale scientifique)
- 36-Catalyse et catalyseurs: applications industrielles.
(Terminale scientifique)
- 37-Stéréochimie et réactivité: conformation et configuration.
(Terminale scientifique)
- 38-Anhydrides d'acide et chlorures d'acyle en synthèse organique.
(Terminale scientifique)
- 39-Estérification, hydrolyse et saponification des esters.
(Terminale scientifique)
- 40-L'aspirine : synthèse; dosage; formulations.
(Terminale scientifique)
- 41-Les acides dans les boissons : aspects qualitatifs et quantitatifs (On ne se limitera pas aux monoacides).
(Terminale scientifique; spécialité)
- 42-Les oses: propriétés physico-chimiques et dosage.
(Terminale scientifique; spécialité)
- 43-Sucres et édulcorants : exemples du glucose, du saccharose et de l'aspartame.
(Terminale scientifique; spécialité)
- 44-Arômes et conservateurs : synthèse, extraction, dosage.
(Terminale scientifique; spécialité)
- 45-Structure électronique des molécules: illustrations expérimentales des relations structure-propriétés.
(MPSI- PTSI)
- 46-Principe et illustration des dosages rédox par potentiométrie.
(MPSI-PTSI)
- 47-Elaboration de matériaux organiques thermoplastiques: illustrations expérimentales (relation structure-propriétés macroscopiques exclue).
(PSI)
- 48-Construction et utilisation des diagrammes d'Ellingham; applications à la pyrométallurgie.
(MP-PSI-PT)
- 49-Utilisation des diagrammes potentiell-pH: application à l'hydrométallurgie.
(MP-PSI-PT)
- 50-Corrosion humide du fer, protection du fer par le zinc.
(PSI)

MONTAGES 2000

- 1- Illustration de quelques lois de la dynamique newtonienne.
- 2- Tension superficielle : mise en évidence, mesures.
- 3- Dynamique des fluides.
- 4- Thermométrie : capteurs, points fixes, étalonnages, mesures.
- 5- Transitions de phase.
- 6- Ondes acoustiques sonores et ultrasonores.
- 7- Formation des images par les instruments d'optique: champs, aberrations et résolution spatiale.
- 8- Cohérence spatiale et temporelle des ondes lumineuses. Longueurs de corrélation.
- 9- Diffraction des ondes lumineuses.
- 10- Spectrométrie optique: résolution.
- 11- Interférences lumineuses.
- 12- Biréfringence naturelle et biréfringence induite. Applications.
- 13- Production et analyse d'une lumière polarisée.
- 14- Polarisation rotatoire.
- 15- Emission et absorption dans le domaine optique (visible, IR, UV; l'étude des sources est incluse, celle des photorécepteurs exclue).
- 16- Quelques propriétés et applications des lasers.
- 17- Photorécepteurs. Caractéristiques métrologiques (sensibilité spectrale, linéarité, résolution...). Applications.
- 18- Mesure des capacités électriques: propriétés des diélectriques.
- 19- Caractérisation des milieux magnétiques. Applications du ferromagnétisme.
- 20- Production et mesure de champs magnétiques de divers ordres de grandeur.
- 21- Auto-induction : tension, énergie. Caractérisations et mesures. Applications.
- 22- Conversion de puissance alternatif-continu et continu-alternatif.
- 23- Conversion de puissance électromécanique.
- 24- Etude et applications des transducteurs électromécaniques.
- 25- Caractérisation et mesure des tensions et des courants: on s'intéressera à une large étendue d'amplitudes et de fréquences.
- 26- Etude et utilisation des capteurs.
- 27- Principe et mise en oeuvre des multimètres. On n'omettra pas d'illustrer le principe d'un voltmètre numérique.
- 28- Instrumentation numérique.
- 29- Matériaux semi-conducteurs.
- 30- Exemples de modèles représentant un composant électronique ou un système électrique. Détermination des paramètres physiques. Utilisation.
- 31- Amplificateur opérationnel : caractérisations; applications à la réalisation de fonctions électroniques.
- 32- Filtres en régime harmonique et en régime transitoire. Applications.
- 33- Amplification en électronique : préamplification (amplification de tension) et amplification de sortie (étage de puissance et adaptation).
- 34- Télécommunication : mise en forme, transport et détection de l'information.
- 35- Optoélectronique.

- 36- Propagation libre et propagation guidée.
- 37- Oscillateurs quasisinusoidaux et oscillateurs de relaxation.
- 38- Propriétés et applications des circuits logiques; fonctions combinatoires et fonctions séquentielles.
- 39- Mesure des fréquences temporelles (le domaine de l'optique est exclu). On n'omettra pas d'illustrer le principe d'un fréquencemètre numérique.
- 40- Acquisition, analyse et traitement de signaux.
- 41- Asservissement d'une grandeur physique : stabilité, réponse, sensibilité.
- 42- Phénomènes de transport (transferts thermiques, transports de matière, de charge...)
- 43- Exemples de phénomènes non linéaires. Applications.
- 44- Mesure des longueurs d'onde.
- 45- Interférences dans différents domaines de la physique.
- 46- Ondes stationnaires.
- 47- Résonance.
- 48- Couplage des oscillateurs.
- 49- Impédances dans les différents domaines de la physique.
- 50- Mesure de constantes physiques fondamentales ; matérialisation des unités.

Rapport sur la leçon de Physique

La leçon de physique a pour premier objectif d'apprécier l'aptitude des candidats à construire et à transmettre une argumentation scientifique. Portant sur le programme de premier cycle, elle permet en outre d'évaluer si les candidats ont bien compris et assimilé les notions fondamentales de ce programme. Réussir une leçon de physique suppose à la fois des connaissances scientifiques solides et une réflexion quant à leur hiérarchisation et à la façon de les exposer. Le jury se réjouit de constater que nombre de candidats ont satisfait à ces deux exigences.

Le présent rapport a pour but d'aider les futurs candidats à se préparer à cette épreuve ; il comporte un certain nombre de remarques générales sur la présentation de la leçon, et quelques commentaires sur la teneur scientifique et les écueils les plus souvent rencontrés dans les différents sujets proposés.

Rappelons d'abord qu'après avoir préparé son exposé pendant quatre heures, le candidat dispose de 50 minutes pour présenter sa leçon. Après l'exposé, le jury pose des questions au candidat pour s'assurer de la bonne compréhension de tel ou tel point et pour évaluer l'étendue de ses connaissances scientifiques. Le jury souligne que, sans être déterminantes, ces questions sont importantes. Pourtant certains candidats les abordent dans un état de démotivation qui leur est préjudiciable. D'autres adoptent une attitude plus que prudente, qui amène le jury à n'obtenir aucune réponse nette aux questions posées. De tels comportements ne sont pas à l'avantage des candidats.

Quelques commentaires d'intérêt général

Lors de chaque leçon, le jury s'attend à se voir délivrer un message dominant (voire deux ou trois, mais certainement pas plus). Durant sa préparation, le candidat doit donc s'efforcer d'identifier le ou les messages qu'il souhaite faire passer. Ces messages doivent constituer la conclusion de la leçon, en lieu et place du sempiternel résumé de l'exposé.

Tous les candidats ont compris qu'un exposé de 50 minutes doit évidemment comporter un plan. Le jury recommande de faire en sorte que ce plan soit visible pendant toute la leçon, soit en l'ayant écrit au préalable au tableau, soit en l'écrivant au fur et à mesure de l'avancement de la leçon. Il ne suffit pas de le montrer un court instant au rétroprojecteur en début d'exposé.

Le jury est très attentif à la façon dont le candidat maîtrise le temps qui lui est imparti. Les exposés trop courts ou trop longs sont à proscrire. Le temps de parole du candidat étant strictement limité à 50 minutes, un exposé trop long se traduit par un déséquilibre entre les différents paragraphes traités. On veillera à ne pas réserver les illustrations expérimentales ou les applications pour les toutes dernières minutes de l'exposé. De façon à aider le candidat à gérer son temps, le jury a l'habitude de le prévenir 5 minutes avant la fin du temps dont il dispose. Certains candidats en déduisent –à tort– qu'ils doivent conclure toutes affaires

cessantes, quitte à terminer leur leçon 4 minutes avant la fin. Ce n'est pas non plus une preuve d'une bonne maîtrise de son temps de parole.

Chaque candidat doit se souvenir que le jury, comme un public d'élèves ou d'étudiants, doit être convaincu, voire captivé dans la mesure du possible. C'est pourquoi il évitera d'adopter une voix monocorde ou de parler en regardant systématiquement le tableau. Il s'assurera aussi que son discours reste audible : certains candidats baissent le ton tout au long de la leçon, jusqu'à conclure par un murmure confidentiel. Le jury souhaite aussi que le candidat s'exprime sans lire ses notes, sinon pour vérifier de temps à autre un résultat.

Certains candidats présentent des exposés purement descriptifs, dans lesquels ne figure aucune démonstration. Le jury rappelle que la leçon de physique doit toujours faire apparaître l'argumentation logique correspondant à l'application des lois physiques, et en particulier l'esquisse des principales démonstrations.

Dans un exposé de physique, il ne suffit pas de démontrer correctement une formule. Il faut encore dégager du résultat obtenu des implications et des interprétations physiques. Ces commentaires sont au moins aussi importants que l'obtention de la formule. En revanche il est tout à fait possible de sauter certaines parties techniques de démonstrations, une fois les hypothèses et les méthodes de calcul bien précisées.

Certains candidats utilisent le rétroprojecteur pour présenter une démonstration technique. Sans être a priori hostile à cette méthode, le jury constate que dans bien des cas, elle ne résout rien : si cette démonstration est à la fois réellement indispensable et trop longue pour être présentée au tableau, il faut identifier soigneusement les étapes pertinentes de la démonstration, et penser le transparent de façon à le rendre intelligible, en veillant en particulier à ce qu'il ne soit pas trop chargé. Il faut aussi accorder à ces démonstrations les commentaires qu'on aurait donnés si on les avait effectuées au tableau.

Les transparents peuvent être utilisés avec profit pour présenter des résultats littéraux, un schéma expérimental, une figure complexe ou un tableau de données. Toutefois, ils ne sont réellement utiles que lorsque ces informations sont mieux présentées qu'au tableau. Dans tous les cas, le candidat doit expliquer et commenter ce qui est présenté sur le transparent, ce qui implique de le visionner un temps suffisant pour que le jury ait le temps d'en prendre connaissance.

Le jury apprécie qu'une leçon soit illustrée par une expérience lorsqu'il est possible de le faire. Dans ce cas le dispositif expérimental doit toujours être décrit au préalable, ne serait-ce que succinctement, et les résultats de l'expérience doivent être commentés.

Des ordres de grandeur, des illustrations et des exemples, des applications sont absolument indispensables pour rendre plus concrète l'approche souvent formelle de beaucoup de leçons. Le jury apprécie que les applications présentées soient choisies dans les développements récents de la science et de la technologie, ou dans la vie quotidienne.

Le candidat doit s'efforcer d'utiliser un vocabulaire précis : par exemple dire qu'une grandeur est "constante" ne suffit pas, encore faut-il préciser par rapport à quelle variable. De même on évitera de confondre modèle et théorie, ou principe et résultat admis sans démonstration. Le jury regrette également que certains candidats s'autorisent une expression orale relâchée, multipliant par exemple les liaisons « mal-t-à propos ». Un minimum de soin

doit aussi être apporté aux figures dessinées au tableau : deux olives, associées à un système d'axes, ne constituent pas une illustration convaincante du diagramme de rayonnement d'une antenne.

Enfin il est déconseillé de bâtir sa leçon à partir d'un seul ouvrage, fût-il excellent. Les candidats doivent aussi faire preuve d'esprit critique sur le contenu des manuels de cours : tout ce qui est publié n'est pas forcément exempt d'incorrections ou de maladresses.

Commentaires sur le contenu scientifique des leçons

Leçons de mécanique du point et du solide (leçons 1 à 6) :

Leçon 2 : Les différents référentiels utilisés doivent être précisés avec soin. Les aspects énergétiques doivent être abordés. L'origine microscopique des forces de frottement mérite d'être évoquée.

Leçon 4 : On ne doit pas consacrer trop de temps au pendule pesant, qui ne constitue pas le centre de la leçon. Les équilibrages statique et dynamique doivent être traités en envisageant leurs conséquences (réaction des paliers).

Leçon 5 : Cette leçon doit comporter une illustration expérimentale. Les applications dans le domaine microscopique doivent être présentées de façon crédible, en particulier la R.M.N., pour laquelle une interprétation quantique peut être donnée.

Leçon 6 : Les applications peuvent ne pas être restreintes au potentiel en $1/r$.

Leçons de cinématique et dynamique relativistes (leçons 7 à 9) :

Leçon 7 : Cette leçon est en général trop formelle. Il convient de donner des exemples concrets de dilatation des temps, contraction des longueurs, simultanéité, causalité...

Leçon 8 : Comme le titre l'indique, les applications sont importantes. L'effet Compton ne constitue pas une application à l'étude des noyaux ou des particules élémentaires. Le candidat doit s'efforcer de varier les exemples.

Leçon 9 : Elle doit être traitée en relativité. Le cas d'un champ magnétique non uniforme mérite d'être envisagé, mais il faut alors savoir en expliquer qualitativement les effets (miroir, dérive).

Leçons de mécanique des fluides (leçons 10 à 13) :

Ces leçons conduisent très souvent à des exposés très formels, qu'il est indispensable d'illustrer par des (nombreux) exemples concrets et applications.

La distinction entre fluide incompressible et écoulement incompressible n'est pas toujours clairement vue. Enfin il est faux de croire qu'un écoulement dont les lignes de courant sont des droites parallèles est forcément indivergent et irrotationnel.

Leçon 10 : Il faut consacrer du temps à détailler la géométrie des déformations locales : dilatation, rotation, cisaillement.

Leçon 12 : L'interprétation microscopique des forces de viscosité est souvent sacrifiée. L'introduction du nombre de Reynolds doit absolument être illustrée dans des cas simples.

Leçon 13 : On doit éviter de consacrer trop de temps à des calculs lourds, s'efforcer de présenter les bilans effectués de façon rigoureuse et claire, et en dégager l'intérêt.

Leçons de thermodynamique (leçons 14 à 22) :

Le jury fait remarquer que tous les gaz parfaits ne sont pas monoatomiques. Beaucoup de candidats auraient intérêt à se poser la question de la définition d'un gaz parfait.

Leçon 14 : Dans cette leçon, il faut évidemment distinguer les caractéristiques générales d'un gaz parfait de celles d'un gaz parfait monoatomique. La loi de distribution des vitesses de Maxwell doit être citée et commentée. Enfin, dans le calcul de la pression, est-il vraiment nécessaire de séparer les deux phases d'adsorption et de désorption ?

Leçon 16 : Les fluctuations doivent être évoquées. Beaucoup de candidats confondent probabilité et fonction de répartition (qui met l'accent sur le caractère moyen).

Leçon 17 : Cette leçon ne peut se réduire au calcul de l'entropie créée dans diverses situations abstraites, mais doit détailler les différentes sources de l'irréversibilité et les implications du deuxième principe comme principe d'évolution.

Leçon 18 : Il importe dans cette leçon de bien faire ressortir le passage du microscopique réversible au macroscopique irréversible, à la limite des grands nombres. Les microétats et macroétats doivent être définis avec précision ; en particulier savoir si une molécule est à gauche ou à droite dans un volume donné ne définit pas un microétat. Pour bien illustrer la notion d'état microscopique, il est utile de choisir deux exemples, l'un avec des microétats discrets et l'autre avec une distribution continue de microétats.

Leçon 21 : Rappelons que les ordres de grandeur usuels, ainsi que des applications à la vie courante, constituent une partie incontournable de cette leçon.

Phénomènes de transport (leçons 23 et 24) :

Leçon 23 : L'irréversibilité du phénomène doit être clairement dégagée : le calcul de l'entropie créée peut être effectué dans un cas simple, notamment pour la conduction thermique.

Leçon 24 : Adopter une approche hydrodynamique pour décrire la vitesse des porteurs conduit certains candidats à des erreurs. En outre, si l'on utilise le modèle de Drude, on s'efforcera d'en préciser les limites.

Leçons d'électromagnétisme (leçons 25 à 31) :

Leçon 25 : Il est anormal que certains candidats ne réservent que quelques minutes en fin de leçon aux moteurs, alors que ceux-ci figurent explicitement dans le titre de la leçon.

Leçon 26 : On s'efforcera de ne pas se restreindre aux plans de symétrie et d'antisymétrie.

Leçon 29 : La force magnétique de Lorentz $\mathbf{F} = q\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$ ne travaillant pas, il faut chercher ailleurs l'origine de l'énergie magnétique.

Leçon 30 : Les régimes transitoires permettent d'illustrer l'intérêt du vecteur de Poynting. La notion de transport d'impulsion par l'onde électromagnétique peut aussi être abordée.

Phénomènes de propagation (leçons 32 à 36) :

Leçon 33 : Il est indispensable de justifier la modélisation harmonique du potentiel d'interaction entre atomes et de préciser les ordres de grandeur des quantités introduites. L'interprétation de la première zone de Brillouin doit être reliée au caractère périodique du système. Enfin on peut aussi tenter une approche énergétique.

Leçon 36 : Une superposition d'un nombre fini d'harmoniques ne permet en aucun cas de définir un paquet d'onde, puisque le phénomène reste périodique. Elle ne peut que constituer un intermédiaire avant le passage à la limite continue, qui doit être étudiée avec soin.

Lorsqu'ils décrivent un paquet d'onde tridimensionnel, beaucoup de candidats oublient que k_x , k_y , k_z et ω sont reliés par la relation de dispersion.

Leçons d'électromagnétisme de la matière (leçons 37 à 43) :

Leçon 38 : L'intérêt du vecteur \mathbf{D} doit être clairement dégagé, par exemple en discutant son invariance ou non lors de l'introduction d'un bloc de diélectrique entre les lames d'un condensateur en fonction du mode opératoire choisi (à charge ou potentiel constant). Les condensateurs avec diélectriques doivent évidemment être abordés comme application de cette leçon, et la relation $C = \epsilon_r C_0$ doit être justifiée.

Leçon 39 : Lors de l'étude de la réflexion totale, le candidat doit aussi s'intéresser à l'onde évanescente. D'autre part définir le coefficient de transmission en énergie à partir du seul rapport des modules des vecteurs de Poynting moyens conduit évidemment à l'omission du facteur d'obliquité.

Leçon 40 : Dans un diélectrique, l'équation de propagation ne peut être écrite sans précaution : en général la permittivité ϵ dépend de la fréquence et est complexe. Le modèle de l'électron élastiquement lié ne peut être utilisé sans en discuter les limitations.

Leçons d'optique (leçons 44 à 50) :

Leçon 44 : Cette leçon nécessite d'avoir réfléchi au lien existant entre la notion de rayon lumineux et l'optique ondulatoire.

Leçon 48 : L'interféromètre de Michelson est habituellement présenté dans cette leçon. Rappelons que, si la source est ponctuelle, l'interféromètre de Michelson permet d'observer des interférences non localisées. Dans ce cas deux rayons distincts partant de la source interfèrent ; on n'est donc pas dans le cadre d'interférence à division d'amplitude. Par conséquent, dans cette leçon, il n'est pas utile de présenter une multitude de schémas illustrant cette situation.

En revanche il est intéressant de montrer que, pour une source large, les interférences se localisent et qu'on a alors bien affaire à des interférences par division d'amplitude. D'une façon générale, le lien fondamental entre l'étendue de la source et la localisation des franges n'est que rarement évoqué.

Pour l'interféromètre de Fabry – Pérot, l'ordre d'interférence y étant a priori élevé, il n'est pas justifié de représenter la fonction d'Airy pour une différence de phase comprise seulement entre 0 et 2π (ou entre -2π et 2π).

Enfin il existe des exemples d'interférences à division d'amplitude qui peuvent être observés sans interféromètre de Michelson ou de Fabry – Pérot.

Oscillateurs (leçons 51 à 55) :

Leçons 52 et 53 : Ces leçons sont souvent présentées de façon beaucoup trop formelle. Dans la leçon 53, on aura intérêt à illustrer concrètement les fonctions d'intégration, de dérivation et de filtrage.

Leçon 54 : Dans la partie relevant de la mécanique classique, il n'est pas utile d'envisager le cas le plus général, l'important étant de dégager les effets physiques avec un minimum de calculs. Les aspects énergétiques méritent d'être considérés.

Bien que couramment utilisé comme exemple de système quantique à deux niveaux, l'inversion de l'ammoniac est un exemple délicat, car le terme de couplage y est difficile à interpréter physiquement. On peut trouver d'autres systèmes à deux niveaux, plus simples à présenter.

Leçon 55 : Cette leçon est parfois présentée de façon très abstraite. Par ailleurs on doit s'efforcer de varier les exemples, en tout cas de ne pas les limiter exclusivement à l'électronique.

Physique quantique (leçons 56 à 62) :

Leçon 58 : Le modèle de Bohr ne peut être présenté sans en discuter les limitations.

Leçon 59 : Cette leçon ne doit être ni un catalogue, ni une conférence de vulgarisation, ni une leçon de chimie. On doit impérativement y décrire les origines physiques de la liaison covalente, et en particulier les aspects énergétiques, sans pour autant tomber dans un cours de chimie quantique d'un niveau dépassant totalement celui d'un premier cycle universitaire. On pourra par exemple traiter l'ion H_2^+ . Des liens peuvent être recherchés entre la description microscopique de la matière et ses propriétés macroscopiques (élasticité des solides, tension superficielle, température de changement d'état,...).

Leçons 60 et 61 : Ces leçons conduisent parfois à des calculs très lourds. Afin de les minimiser, dans la leçon 60, on pourra traiter préférentiellement le puits de potentiel infini, et dans la leçon 61, on pourra utiliser des considérations de symétrie.

Leçon 62 : Terminons ce rapport par une note expérimentale. A l'occasion de cette leçon (ainsi que de quelques autres), les candidats présentent souvent l'expérience de résonance optique, dans le sodium, de façon très maladroite : lorsqu'on éteint la première lampe spectrale, il ne faut pas s'attendre à voir la seconde illuminée un temps notablement supérieur à 10^{-8} s !

Rapport du jury de l'épreuve de leçon de chimie

L'épreuve de chimie à l'oral de l'agrégation de Sciences Physiques (option Physique) consiste en une leçon de 50 minutes, suivie de questions posées par le jury.

Le titre de la leçon est extrait des programmes de Chimie des classes de Seconde, Première, Terminale et des programmes des Classes Préparatoires MPSI, PTSI, MP, PSI et PT.

La leçon constitue le point central de l'épreuve. Le candidat doit y délivrer un message fort, clair et « consistant » en s'appuyant tant sur une argumentation cohérente et adaptée au niveau demandé que sur une démarche expérimentale rigoureuse et démonstrative. L'objectif pédagogique de la leçon doit être clairement dégagé, illustré et poursuivi tout au long de l'exposé, afin que celui-ci ne devienne pas un catalogue lassant pour l'auditoire. La réussite de la leçon nécessite donc une réflexion approfondie sur son contenu, dépassant la simple reproduction d'extraits de manuels mis à disposition pendant les quatre heures de préparation, ainsi qu'une excellente maîtrise dans la présentation.

Le jury a constaté, avec satisfaction, que de nombreux candidats du concours 2000 tenaient compte des remarques formulées dans les précédents rapports et en tiraient un grand profit. Nous conseillons donc vivement aux candidats du concours 2001 de consulter également les rapports des années antérieures, et de considérer leurs indications tant dans leur lettre que dans leur esprit.

La présentation :

Dynamisme et bonne élocution sont des qualités très recherchées dans un concours de recrutement de professeurs. Le candidat doit s'adresser à l'auditoire et ne pas lire constamment ses notes. Le rythme de l'exposé peut être rapide, mais il doit cependant permettre la prise de notes et ne pas donner une impression de confusion. Un usage précis du vocabulaire est attendu. Lorsque le plan de la leçon a été entièrement écrit au tableau, il revient au candidat d'indiquer régulièrement la partie qu'il est sur le point de traiter.

Le plus grand soin doit être apporté à l'écriture et à la réalisation de schémas au tableau, ainsi qu'à l'organisation de ce dernier. Le jury a pénalisé sur ce point la négligence de certains candidats.

L'utilisation de transparents peut faire gagner du temps dans l'exposé et éviter des répétitions fastidieuses pour l'auditoire. L'écriture d'un tableau de valeurs (pH, volume par exemple) peut être longue et ennuyeuse pour l'auditoire. L'utilisation d'un transparent que l'on complète par quelques données semble judicieuse. La présentation d'un transparent ne doit pas cependant consister en un « aller-retour » trop rapide et doit, au contraire, donner lieu à une exploitation précise et complète. Il est également possible de projeter des figures extraites d'ouvrages de Chimie, en indiquant leur provenance. Les candidats sont alors responsables des erreurs ou imprécisions pouvant y subsister.

Dernière remarque : au bout d'environ 45 minutes de leçon, le jury signale à chaque candidat le temps qui lui reste imparti. Il ne faut pas voir dans cette indication une invitation à précipiter la fin de l'exposé, dont la durée totale est de 50 minutes. Il ne s'agit là que d'un avertissement permettant au candidat de penser à sa conclusion et de s'assurer qu'il n'a rien oublié d'important.

Les expériences :

Elles sont le support indispensable de l'argumentation de l'exposé. Les titres des leçons sont choisis de façon à donner lieu à l'illustration expérimentale la plus riche possible. Une démarche expérimentale pauvre ou négligée est donc fortement pénalisée. Les leçons correspondant au programme des classes préparatoires doivent également être illustrées expérimentalement.

La présentation et la réussite d'expériences démonstratives est un point fondamental dans la conduite de la leçon. Lorsqu'une réaction est proposée, le jury s'attend donc à voir une caractérisation des produits formés ou, tout au moins, une illustration de leurs propriétés, si cela est possible.

Les quatre heures de préparation doivent permettre au candidat d'affiner tous les paramètres permettant une bonne réalisation expérimentale. Trop d'expériences qualitatives, jugées a priori « faciles », échouent parce que le candidat n'a pas choisi les bons réactifs, ou n'a pas utilisé les concentrations, la verrerie et les conditions opératoires convenables.

Les expériences doivent pouvoir être parfaitement vues par l'auditoire. Il ne faut donc pas, par exemple, réaliser une réaction de précipitation en masquant le tube à essai derrière un mur opaque de flacons. Pour les manipulations qui nécessitent l'usage de la hotte, le candidat doit faciliter au maximum le suivi des opérations par l'auditoire, et ne pas masquer systématiquement « ce qui se passe ».

Le jury doit pouvoir vérifier la nature des réactifs utilisés ; les étiquettes des flacons et bouteilles placées sur les tables et les paillasses doivent donc être tournées vers l'auditoire, au moins au fur et à mesure de leur emploi.

De même, les indications données par les pH-mètres et les voltmètres doivent pouvoir être lues facilement. Le candidat doit donc choisir d'utiliser des appareils de mesure possédant un mode d'affichage nettement visible. Rappelons, encore une fois, qu'il est nécessaire d'agiter une solution dont on désire mesurer le pH.

Le candidat doit connaître la composition des réactifs qu'il utilise (liqueur de Fehling, eau de chaux, réactif de Nessler, ninhydrine, etc.), ainsi que leur éventuelle toxicité et les précautions d'emploi qui leur sont propres. Il doit aussi connaître les modes de stockage (ou de conservation ?) des électrodes (électrode au calomel saturée, électrode de verre) et être capable de les justifier.

Il faut prêter une attention toute particulière aux conditions de sécurité dans lesquelles on travaille. La position accroupie n'est certainement pas la plus indiquée pour ajuster un niveau, ni, d'ailleurs celle où l'on est juché sur un tabouret ! Cependant, les règles de sécurité doivent être appliquées avec discernement et sans excès afin de montrer que la gestion des risques a été bien comprise.

Certaines leçons, tirées des programmes de Terminale S (spécialité) ou de Première S (Option), donnent lieu à des expériences de dosage ou de synthèse réalisables en Travaux Pratiques par des élèves de ces classes. Certains candidats ont tendance à en négliger les objectifs pédagogiques et les aspects qualitatifs, ce qui donne au jury l'impression d'assister plus à un montage qu'à une leçon. Cette dérive fâcheuse est toujours sanctionnée.

Pendant la leçon, le jury se réserve le droit de se déplacer afin de contrôler les expériences ou de consulter la bibliographie. Ceci ne doit en aucun cas perturber le candidat qui doit poursuivre son exposé.

Les questions :

La plupart des questions posées par le jury sont inspirées par la leçon qu'il vient d'écouter. Elles sont destinées à faire préciser au candidat certains points jugés confus ou incomplets, à corriger des lapsus ou erreurs lus ou entendus. On peut également demander au candidat d'approfondir certaines notions, à un niveau dépassant celui demandé dans la leçon. De nombreuses questions concernent les conditions opératoires des expériences réalisées, afin de vérifier si le candidat les a bien maîtrisées.

Le contenu des leçons :

L'introduction de la leçon ne doit pas consister en la simple lecture d'un plan écrit au tableau. Le candidat doit y annoncer les objectifs pédagogiques qu'il souhaite atteindre durant son exposé, il doit également montrer comment celui-ci s'insère de façon cohérente dans la progression du programme, en précisant les notions déjà acquises par l'auditoire.

L'impact de la chimie dans les domaines de la vie quotidienne ou économique est considérable. Certaines leçons prévoient, en particulier, la prise en compte de son intérêt industriel. Beaucoup de candidats éprouvent de grandes difficultés à inclure cet aspect dans la progression logique de leur leçon. Il en résulte trop souvent un dernier chapitre sur les applications hâtivement exposé et plaqué sans souci de cohérence avec le reste de l'exposé. Une réflexion à ce sujet est donc demandée aux futurs candidats.

L'écriture des réactions chimiques et l'équilibrage des équations-bilan s'avèrent parfois catastrophiques en présentation, ce qui ne peut avoir qu'un effet très négatif sur la note finale. Rappelons que si un équilibrage doit être réalisé « en direct » en leçon, ceci ne suppose pas une improvisation totale, et les quatre heures de préparation doivent pouvoir facilement éviter des erreurs désastreuses.

Après ces remarques d'ordre général, voici quelques indications particulières destinées à nourrir la réflexion des futurs candidats à propos de certains titres (les numérotations sont celles du concours 2000 et peuvent, à l'avenir, être modifiées) :

Leçons 2,3,4 : (notion d'élément, équation-bilan) : on observe une confusion très fréquente entre la notation de l'élément et celle de l'atome, ainsi qu'entre le nombre de masse et la masse atomique. Le candidat doit connaître le numéro atomique Z de l'élément qu'il étudie.

Leçons 5,6,7 : (propriétés du dihydrogène, du dioxygène et du fer) : ces leçons donnent l'occasion d'illustrer les notions de base de l'oxydoréduction (oxydant, réducteur, nombre d'oxydation). Les exemples industriels ne doivent pas se limiter à l'industrie chimique minérale.

Leçons 8,9,11,12 : ces leçons mettent en jeu des piles et des électrolyseurs réalisés par le candidat. Celui-ci oublie trop souvent les apports à la compréhension des phénomènes d'une étude physique simple de son montage (mesures d'intensité et de sens d'un courant, détermination de la polarité grâce au voltmètre). Dans la leçon « exemples d'électrolyses », le rôle du générateur n'est souvent pas mentionné. L'écriture de réaction bilan d'électrolyse tend à créer la confusion avec le fonctionnement d'une pile. Il est préférable d'écrire les échanges électroniques aux électrodes. L'accumulateur au plomb est souvent mal maîtrisé.

Leçon 13 : La plupart des candidats confondent la chaleur de réaction ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) et la chaleur réellement mise en jeu dans une transformation réelle (J). Les notations utilisées doivent permettre de les distinguer clairement. Ils confondent également, et c'est lié, les coefficients stœchiométriques et les quantités de matière, au point de modifier l'équation d'une réaction si les quantités initiales changent !

Leçon 14 (dissolution dans l'eau de composés ioniques) : les effets de solvant de l'eau (ionisant, dispersant, solvatant) sont souvent mal compris et donc mal décrits.

Leçon 15 (dissolution dans l'eau de composés moléculaires) : il n'est pas judicieux de commencer cette leçon par l'expérience du jet d'eau sur le chlorure d'hydrogène (ou l'ammoniac), car les phénomènes intervenant dans ce cas sont complexes. Un abord trop théorique de cette leçon laisse, le plus souvent, une impression de confusion.

Leçon 19 (réactions radicalaires) : il ne faut pas, dans cette leçon, se limiter au cas de la photochimie. La polymérisation radicalaire des alcènes peut être utilement étudiée. Le concept de réaction en chaîne doit clairement apparaître.

Leçon 23 (dosages spectrophotométriques) : Dans cette leçon, le principe de fonctionnement du spectrophotomètre peut être présenté, mais il ne doit en aucun cas constituer le centre de la leçon.

Leçon 24 (ions complexes) : la destruction d'un complexe par déplacement d'équilibre ne signifie pas nécessairement que le nouveau complexe formé soit plus stable que celui détruit.

Leçon 26 : La préparation est à effectuer durant la leçon ; on ne peut pas se contenter de montrer le savon obtenu en préparation.

Leçon 30 (réactions acide-base): ici encore les effets de solvant de l'eau sont souvent mal compris. On confond trop souvent acide chlorhydrique et chlorure d'hydrogène. Il ne faut pas déséquilibrer la leçon en consacrant trop de temps à l'introduction de la notion d'équilibre. Une écriture faisant intervenir le proton H^+ ne constitue nullement un équilibre chimique ; il s'agit d'une écriture formelle définissant un couple acide-base.

Leçon 33 (notion de tampon): le mode d'action d'un tampon n'est jamais exposé: on a trop souvent l'impression que le tampon est une sorte de « boîte noire » qui fixe le pH à une valeur égale à un pK_a , sans que le candidat cherche à comprendre comment le tampon fixe le pH. Le lien entre l'efficacité du tampon et sa concentration est ignoré.

Leçon 34 (choix d'un indicateur coloré): le but de la leçon n'est pas de multiplier les dosages colorimétriques mais de s'attacher à choisir l'indicateur coloré permettant la détermination précise du volume équivalent. Il ne suffit pas que la zone de virage de l'indicateur contienne le pH à l'équivalence pour qu'il convienne au dosage. L'indicateur peut et doit être utilisé en faible quantité, cela est dû à ses propriétés et à son mode d'action.

Leçon 35 : c'est l'étude d'une cinétique de réaction, elle ne doit pas se limiter à un ensemble de définitions plus ou moins formelles. Les définitions sont à introduire à partir de l'étude expérimentale.

Leçons 36 : (catalyse) : il ne faut pas confondre une suite de réactions avec un bilan oxydo-réducteur, ou un mécanisme réactionnel. On confond souvent espèce intermédiaire et intermédiaire réactionnel : le cobalt(III) dont on peut observer la couleur pendant une bonne minute est-il un intermédiaire réactionnel ?

Leçon 37 (stéréochimie) : cette leçon est destinée à donner aux élèves les bases de la représentation spatiale des molécules. La partie « conformation » est souvent trop développée au détriment de la partie « configuration ». Il faut également mieux commenter la présentation des modèles moléculaires. Trop souvent, en s'appuyant sur des exemples pris en biologie, les candidats laissent penser que la séparation de deux énantiomères peut se faire simplement à l'aide d'une réaction chimique.

Leçon 38 : (anhydrides et chlorures d'acide) Le but de cette leçon est de montrer l'intérêt des dérivés d'acide en synthèse. Très souvent les candidats proposent, en illustration, la synthèse de l'aspirine, qui n'est pas un bon exemple, car elle nécessite l'emploi d'un catalyseur. En revanche, la synthèse d'amides est systématiquement oubliée.

Leçon 41 (acides dans les boissons) : Cette leçon est l'occasion de présenter des polyacides (acides phosphorique, citrique, tartrique, etc.) et d'interpréter la différence de leurs comportements lors des dosages. Elle ne doit pas se résumer à une simple succession de dosages acido-basique. Elle doit être conçue comme une leçon de synthèse et le candidat doit chercher à dégager un fil conducteur. Par ailleurs, il ne faut pas négliger les aspects qualitatifs.

Leçon 43 : Un jus d'orange est naturellement coloré ; lors du dosage iodométrique du glucose, trop de candidats manquent l'équivalence en ajoutant trop tardivement l'empois d'amidon.

Leçon 45 : (représentation de Lewis des molécules) : Le modèle de Lewis est une technique de représentation des espèces chimiques ; on représente les doublets de liaison, les doublets non partagés, les charges formelles (dont on doit expliquer la détermination)... Ce modèle est très simple mais il permet de retrouver de manière assez satisfaisante, une fois déterminée sa forme, les propriétés d'une molécule. On peut ainsi prévoir certaines propriétés physiques (changement d'état, solubilité...) ou repérer les sites réactifs d'une molécule (doublet responsable d'une nucléophilie ou de propriétés basiques, sites électrophiles...). On peut en indiquer les limites ; en effet, un modèle simple ne peut pas rendre compte de toutes les propriétés : pourquoi tel doublet non partagé est-il responsable d'une nucléophilie et pas tel autre doublet non partagé ?

Le concept de mésomérie, qui permet de prendre en compte la délocalisation électronique existant dans une espèce chimique, complète efficacement sa description et constitue parfois une aide dans la prévision des propriétés.

Leçon 46 : Dans un dosage d'oxydo réduction par potentiométrie, la détermination théorique de l'ordonnée du point d'équivalence présente généralement peu d'intérêt car on peut difficilement la comparer à une valeur expérimentale. On doit bien distinguer la ddp mesurée et le potentiel de la solution.

Leçon 47 : Les notions de chimie organique seront réinvesties avec profit dans cette leçon.

Leçon 48 : Il fallait passer assez vite sur la construction du diagramme. Pour le concours 2001, la construction n'est plus demandée (voir nouvel intitulé). Il conviendra cependant de bien justifier les domaines d'existence ou de prédominance, ce qui permettra ensuite de rendre compte du caractère quantitatif, favorisé ou impossible d'une réaction.

Leçon 49 et 50: La construction des diagrammes n'est pas demandée dans ces deux leçons. En revanche, à chaque fois que c'est possible, il faut utiliser ces diagrammes pour interpréter les réactions. On peut faire constater, si l'occasion se présente, leurs insuffisances pour l'interprétation de certaines réactions. Rappelons enfin que l'hydrométallurgie est l'ensemble des opérations conduisant du minerai au métal.

Rapport sur le Montage de Physique

Le jury a cru constater lors du concours de l'année 2000 une moindre préparation des candidats à cette épreuve. Les prestations d'excellent niveau existent, mais sont rares. D'assez nombreux candidats donnent l'impression de ne pouvoir tenter d'autres expériences que celles dont ils ont retrouvé la description dans un livre (de qualité parfois fort médiocre) durant les quatre heures de préparation. Cette situation révèle assurément leur manque de recul par rapport au sujet, et conduit à coup sûr à une présentation au cours de laquelle se manifeste leur manque de maîtrise dans la préparation des montages, dans la conduite des manipulations et au cours de l'exploitation des mesures.

1. Objectifs de l'épreuve de montage

Le montage de physique doit permettre d'apprécier la capacité des candidats à imaginer, mettre en place, réaliser, présenter et exploiter des expériences venant illustrer de façon convaincante les phénomènes physiques au programme du concours.

L'agrégation est un concours de recrutement d'enseignants

Les expériences doivent pouvoir être montées pendant le temps de préparation, rester accessibles pendant le temps de présentation, être d'interprétation claire, et de préférence visibles par un large public.

L'établissement de lois modélisant les phénomènes tient une grande place en physique

Les candidats doivent s'attacher à illustrer avec cohérence les principales lois physiques qu'évoque pour lui le sujet proposé.

La physique est une science quantitative

Le jury attend des candidats qu'ils effectuent des mesures, pendant la durée de leur préparation mais également pendant la présentation, que ce soit pour illustrer une loi physique ou pour accéder aux caractéristiques d'un système physique. L'obtention d'un résultat de mesure sous la forme « *valeur numérique, unité, incertitude* » doit être autant que possible menée à son terme. Seuls l'analyse critique du mode opératoire suivi, l'examen des conditions environnementales et les documentations d'instruments donnent accès à ces éléments.

L'expérience est l'arbitre inflexible de nos spéculations

Les résultats ont vocation à être confrontés aux connaissances obtenues indépendamment, qu'il s'agisse de valeurs données par d'autres auteurs (en général appelées *valeurs tabulées* par les candidats), ou des prévisions issues de modèles physiques (improprement appelées *valeurs théoriques* même lorsque leur détermination exige des mesures complémentaires annexes). Les outils d'analyse usuels (ordinateur, graphe et imprimante, à défaut papier, œil et crayon) doivent être employés à bon escient pour effectuer cette confrontation et apporter des éléments de conclusion : oui ou non, l'expérience effectuée donne-t-elle un résultat compatible avec les données déjà existantes ? Oui ou non, le comportement observé permet-il de valider la loi physique à illustrer ?

Le jury souhaite pouvoir apprécier pendant l'épreuve l'ensemble des aptitudes évoquées ci-dessus. Dans la durée limitée du travail, il appartient donc au candidat de faire des choix : il peut illustrer sa capacité à « monter » une expérience par la réalisation directe, devant le jury, d'un seul des montages proposés (les autres ayant été préalablement préparés) ; il peut concentrer ses facultés d'analyse critique sur une expérience particulière et s'attacher, pour une seule des mesures, à l'établissement d'un véritable *budget d'incertitude* ; il peut détailler dans un cas seulement la démarche suivie pour confronter « *théorie* » prévue par une loi modèle et « *expérience* » réalisée ; il peut limiter l'étude d'aspects secondaires du sujet à

des mises en évidence qualitatives ou semi-quantitatives (en examinant simplement, par exemple, l'effet d'un doublement de la valeur de certains paramètres...).

Pour la session 2001, la liste des sujets de montages a déjà fait l'objet d'une publication, et ne sera pas modifiée. En revanche, à compter de 2002, le jury envisage de remanier profondément le nombre et les intitulés des sujets proposés. Il espère en particulier que cette simplification conduise à une plus grande variété des expériences choisies pour les présentations, qui permettra ainsi aux candidats d'exprimer plus librement leurs talents.

2. Remarques générales sur le déroulement de l'épreuve

Les rapports établis les années précédentes ont mis l'accent sur divers aspects transverses de l'épreuve de montage. La prise en compte de ces remarques générales par les candidats est, malgré quelques progrès, très insuffisante. Le lecteur est donc fortement invité à relire attentivement les derniers rapports, en complément des remarques qui suivent.

La maîtrise des ordres de grandeur.

La connaissance des ordres de grandeur est indispensable au physicien. Ignorer ceux qui concernent les expériences réalisées expose le candidat à de graves déconvenues. Par exemple, le champ magnétique présent dans l'entrefer d'un électroaimant dont les bobines sont parcourues par un courant de quelques ampères est a priori nettement supérieur à quelques milliteslas. Trouver un résultat aussi faible doit provoquer une réaction : l'alimentation n'est pas branchée, la sonde est mal orientée ou le calibre mal choisi, etc. La largeur spectrale des raies atomiques s'inscrit a priori dans des limites maîtrisables, tout comme les limites du spectre visible ou des fréquences audibles. De même les composants disponibles sont souvent conçus pour des types d'expériences limités : les bobines utilisées pour illustrer les principes de l'électrotechnique sont plutôt adaptées à un fonctionnement vers 50 Hz ; en tout état de cause, les valeurs qu'indique le fournisseur pour leur résistance ou leur inductance ne sont pas, a priori, valables lorsqu'on tente de les faire fonctionner à quelques kilohertz.

La critique des résultats obtenus.

Un résultat qui ne peut être comparé à rien, ou qui ne sert à rien, présente rarement un intérêt pédagogique. Par exemple, la détermination de la résistance d'un moteur à aimants permanents, considérée comme pente de la caractéristique « tension courant », prend tout son sens lorsqu'elle est utilisée dans un bilan de puissance, ou lorsqu'on la compare aux indications d'un ohmmètre connecté au rotor.

De nombreux candidats sont désormais conscients de la nécessité d'apprécier la qualité de leurs résultats, et s'interrogent sur le nombre de chiffres qu'il est souhaitable de présenter au jury. Un précédent rapport détaille largement comment on peut tenter d'estimer l'incertitude attachée à un résultat, sur des bases physiques ou documentaires. Rappelons ici simplement qu'une approche mathématique (tentée en général à base de différentielle logarithmique) ne peut être substituée à une appréciation physique de l'impact des causes d'erreur sur le résultat : mais on ne « calcule » pas les erreurs ! Tout au plus doit-on estimer les biais introduits par la méthode, les corriger, et apprécier la dispersion probable des résultats susceptibles d'être obtenus.

La comparaison avec une valeur ayant une source différente de l'expérience effectuée peut alors être entreprise. Mais il ne sert à rien de majorer exagérément le bilan d'incertitude pour expliquer un écart et faire « entrer » la valeur tabulée dans un intervalle aux conditions d'établissement peu claires...

Calculatrices et ordinateurs.

Le jury comprend qu'un candidat souhaite recourir, même pour un calcul simple, à sa calculatrice. Mais tous les calculs (produits de constantes, etc.) qui peuvent être réalisés pendant la préparation doivent l'être avant le début de la présentation. Rentrer solitairement de nombreux points devant un jury mis dans l'incapacité de suivre conduit en général à des erreurs irrattrapables, faute d'intermédiaires de calcul conservés.

L'emploi de logiciels spécifiques pour l'exploitation et la présentation graphique des résultats expérimentaux se généralise (même en dehors de tout système d'acquisition). Cette approche est positive, et pourrait être améliorée encore par l'impression des courbes. Elle facilite la mise en œuvre d'ajustements numériques pour confronter les résultats à des lois. Encore faut-il à la fois maîtriser la technique (les fonctions du logiciel et les techniques d'ajustement) et savoir discuter la pertinence des modèles : là encore, des critères convaincants doivent être dégagés pour apprécier par exemple le caractère linéaire ou non d'un ensemble de données, ce que ne traduit pas directement la simple donnée d'un coefficient de corrélation (qui s'écarte rarement de 0,9). Le caractère incertain des valeurs estimées des paramètres d'un modèle (par exemple, de la pente et de l'ordonnée à l'origine dans le cas d'une droite) dépend à la fois des incertitudes de mesure de chacun des résultats expérimentaux et de l'écart observé au modèle. Certains logiciels, peu employés, intègrent ces éléments.

Quelques conseils tactiques.

Le montage est une épreuve difficile, car elle exige des candidats des qualités (calme, maîtrise de soi, honnêteté intellectuelle, méticulosité,...) a priori peu compatibles avec l'anxiété que provoque parfois un concours. Le jury le sait, et il pardonne volontiers des hésitations, des oublis ou des inexactitudes spontanément corrigés. Suivre quelques conseils élémentaires permet cependant d'éviter des catastrophes.

Commencer par une brève expérience, démonstrative et simple, au succès assuré, peut permettre d'affermir la confiance en soi : montrer qu'une impédance peut effectivement être définie (la tension est effectivement proportionnelle au courant), faire disparaître les interférences lorsqu'une des sources secondaires est occultée, effectuer les expériences élémentaires mais essentielles qui situent le sujet, assure au minimum quelques points. Reporter en fin de montage une manipulation qui a échoué pendant la préparation, ou dont la répétition est incertaine, paraît sage. S'efforcer de retrouver un point au voisinage d'une courbe préalablement établie (le jury ne tient pas compte des montages effectués en totalité en son absence...) permet de disposer d'un ordre de grandeur fiable des résultats intermédiaires, et d'éviter les absurdités.

Il est souhaitable de ne pas se contenter d'expériences déjà montées en totalité. Mais effectuer la connexion d'un circuit, obtenir une image, ajuster une résonance mécanique peuvent suffire : il est inutile de consacrer de longues minutes à faire, défaire et refaire des montages électriques, en tournant qui plus est le dos au jury... De façon analogue, le jury fait a priori, pour la suite, confiance au candidat qui a montré une fois sa capacité à mener à bien l'estimation d'une incertitude ou la confrontation à un modèle. Occuper le temps réservé à la présentation à effectuer des mesures répétitives ou des dépouillements interminables n'apporte rien.

Le jury croit avoir l'esprit ouvert : plusieurs approches d'un même sujet sont possibles, et l'originalité est souvent récompensée. Toutefois, les principaux aspects d'un phénomène doivent être illustrés. Si aucune expérience n'est incontournable, en revanche des « catégories d'expériences » le sont, comme le rappellent certains intitulés de sujet. Une modification ultérieure des libellés de ceux-ci ne modifiera pas la physique sous-jacente.

Enfin, rappelons aux candidats que les ouvrages mis à leur disposition ne sont pas infailibles : les données erronées existent (susceptibilité magnétique d'une solution saturée de trichlorure de fer, dans un ouvrage pourtant très estimable), les grossières inexactitudes également (description des transitions magnétiques du fer dans un ouvrage récemment paru)... Il appartient aux futurs professeurs de garantir les informations de deuxième main qu'ils communiquent à autrui.

3. Remarques spécifiques à certains sujets proposés en 2000.

La numérotation adoptée dans les lignes qui suivent renvoie aux intitulés des montages de la session 2000. Le lecteur est invité à se reporter aux rapports du jury établis les années précédentes, dans lesquels figurent de nombreuses remarques sur tel ou tel sujet de montage, qui ne sont pas reprises infra.

1. Les expériences choisies doivent couvrir un domaine le plus large possible. Il faut prévoir une expérience quantitative concernant la rotation : les oscillations pendulaires ouvrent d'intéressantes perspectives...

2. Les modes à la surface libre d'un liquide sont rarement évoqués.

3. L'étude de l'écoulement de Poiseuille est rarement satisfaisante, car les candidats ne savent pas où il convient de mesurer la pression. Le principe du tube de Pitot est mal connu. L'expression de la force de Stokes est connue, mais son origine (calcul, modèle, formule empirique ?) et son domaine de validité le sont moins. Est-ce vraiment une simple variante des expressions donnant la résistance de l'air à l'avancement d'une automobile ou d'une aile d'avion ?

4. Deux types de thermistances existent, dénommées CTP lorsque la résistance augmente avec la température, et CTN dans le cas contraire. Certains candidats ont fait des confusions à ce sujet. Dans le cas des CTN à semi-conducteur, il convient d'explorer une gamme de températures suffisamment large si l'on veut vérifier la relation $R = R_0 \exp(E_g/kT)$; sur l'étendue $20^\circ\text{C} \leftrightarrow 50^\circ\text{C}$, la courbe donnant $R = g(T)$ peut tout à fait s'avérer aussi proche d'une droite que la courbe donnant $\text{Log}(R) = f(1/T)$...

6 (et 44, 46) . Le rôle de la caisse de résonance d'un diapason reste méconnu. Les fonctionnements des microphones et haut-parleurs électrodynamiques présentent des analogies, mais la force de Laplace et la loi de l'induction sont deux phénomènes physiques à propos desquels il est difficile de parler réellement de « réversibilité » ; est-ce d'ailleurs si important ? L'emploi du tube de Kundt et la mise en œuvre de l'expérience de Melde donnent lieu à de surprenantes confusions entre les notions de résonance et d'ondes stationnaires : la résonance, ici, ne fait que rendre plus apparent le phénomène d'ondes stationnaires ; c'est pourquoi on préfère placer le haut-parleur à un nœud de pression, ce qui impose une contrainte à la fréquence du son si l'autre extrémité du tube est bouchée. Pour étudier l'influence d'un paramètre d'environnement (le température, par exemple) il est préférable de ne pas faire varier la longueur d'onde, et donc d'ajuster la fréquence. D'autres dispositifs, qui ne fixent qu'une seule condition aux limites, sont d'emploi plus aisé.

8. Les phénomènes liés à l'existence d'un doublet visible dans les spectres des atomes Na et Hg permettent à la rigueur d'introduire la notion de cohérence, mais ils n'en constituent pas une illustration indiscutable.

9. La diffraction est certes un phénomène gênant, mais pas uniquement : le principe de fonctionnement d'instruments comme les réseaux optiques repose sur son existence. L'optique diffractive prend de plus en plus d'importance industrielle.

14. Il est souhaitable de montrer la différence entre biréfringence et activité optique.

16. Le montage sur les lasers devient classique ; rappelons toutefois que l'immense majorité des lasers utilisés dans la vie courante ne sont pas des lasers He-Ne. On peut montrer de façon quantitative le caractère gaussien du faisceau.

17 (et 26). Les termes de résolution (plus petite variation détectable de la grandeur d'entrée) et de sensibilité (rapport de la variation de la grandeur de sortie à la variation de la grandeur d'entrée qui l'a provoquée) ne sont pas de vagues concepts substituables : ils ont une définition et un sens précis. De même, lorsque la résolution spectrale est étudiée, elle est rarement définie convenablement. L'une des difficultés pour l'étude des photorécepteurs est que les mesures absolues sont difficiles, car elles nécessitent l'emploi de thermopiles ou d'autres détecteurs à sensibilité spectrale relative constante sur une large étendue spectrale. On peut contourner cette difficulté en faisant des hypothèses sur le spectre d'émission de telle ou telle source, mais il faut alors le préciser sans ambiguïté.

L'utilisation d'une source de lumière modulée pour déterminer le temps de réponse d'un photorécepteur n'a de sens que si c'est ce récepteur qui limite les performances.

18. Même si les « capacimètres commerciaux » fonctionnent souvent à cette fréquence, l'étude ne peut pas être limitée à 1000 Hz. En outre la capacité d'un condensateur est en général plus aisée à déterminer avec précision que l'inductance d'une bobine (qui par ailleurs dépend de la fréquence) : cela rend peu convaincant l'usage de la résonance RLC série pour accéder à C ! La recherche de la sensibilité optimale d'un montage en pont est un exercice pénible, certes, mais il faut fixer les valeurs des éléments du pont pour travailler dans des conditions acceptables, à défaut d'être idéales.

19, 20, 21. L'usage de l'électroaimant occasionne de grosses erreurs, souvent dues à la non-linéarité de la réponse des pièces en matériau ferromagnétique. Correctement alimentés ($I \sim 1$ A) de petits électroaimants (comme ceux qui sont disponibles) créent pour un entrefer usuel ($e \sim 1$ cm) un champ de l'ordre d'une fraction de tesla ($B \sim 0,3$ T). Trouver des ordres de grandeur différents doit conduire à une analyse critique immédiate des opérations effectuées. De même la formule donnant B proportionnel à $1/e$, N et I suppose en particulier que la carcasse et l'entrefer forment un tube de flux de section constante, ce qui est rarement justifié, en particulier avec des pièces polaires tronconiques. L'emploi d'un teslamètre à sonde de Hall exige un minimum de soin (réglage du « zéro », orientation...).

Associer l'électroaimant à un petit moteur permet de mettre en place une expérience quantitative donnant la densité d'énergie électromagnétique : on peut alors comparer avec ce qui est obtenu dans d'autres circonstances (condensateur, etc.).

21. Parler d'auto-induction, phénomène assez général, et faire l'hypothèse de linéarité du flux ($\Phi = L \cdot i$) sont deux choses différentes : avec des bobines enroulées autour de carcasses de fer saturé, on peut observer des effets spectaculaires, mais l'écart au modèle linéaire des

composants rend l'interprétation délicate. Si des expériences qualitatives sont présentées (retard à l'allumage...), celles-ci doivent être simples et démonstratives.

22, 23. Trop de montages se limitent à des puissances symboliques de l'ordre du milliwatt. Limiter l'étude au redressement par diode, suivi d'un lissage par condensateur, ne couvre évidemment pas le sujet.

24. Faut-il rappeler que les moteurs, les haut-parleurs mais aussi les céramiques piézoélectriques sont des transducteurs électromécaniques ?

25. L'étude du spectre de fréquences fait partie du sujet proposé. Il est préférable d'étudier les signaux réels fournis par des capteurs conditionnés (thermocouple, photodiode,...) plutôt que de limiter le montage aux mille et une manières d'analyser la réponse d'un voltmètre (RMS, TRMS...) aux signaux artificiels (sinusoïdaux, carrés, avec ou sans tension de décalage...) fournis par un générateur.

27. Le voltmètre numérique a supplanté la plupart des autres outils dans les usages courants ; l'étudier est incontournable, mais il faut savoir, à côté de l'examen des simples ou doubles rampes, réserver un peu de temps à des mesures...

29. Il est important de distinguer matériaux dopés et semi-conducteurs intrinsèques.

30. L'étude de moteurs, de haut-parleurs, de composants électroniques simples ou complexes est souvent présentée de façon convaincante.

32. L'étude d'un seul filtre passif suffit (RC passe-bas, par exemple). Le circuit RLC série est, dans la plupart des cas, un mauvais filtre passe-bande, dont l'étude n'est pas conseillée. Les filtres actifs doivent être abordés, quel que soit le type retenu. On peut également présenter utilement l'évolution de la phase des signaux. L'étude du régime transitoire peut faire intervenir un échelon de tension, obtenu sur le front montant d'un signal carré (la dépendance de la réponse avec la fréquence de ce carré dépasse, en revanche, le cadre strict du montage). Le lien entre les régimes harmonique et transitoire, pourtant bien établi par la théorie, semble mystérieux à l'ensemble des candidats. On peut songer, par ailleurs, à la commutation de condensateurs.

34, 35. Il est opportun, dans ces montages, d'aborder également les signaux numérisés.

38. L'étude peut être menée entièrement sur circuits intégrés. Les portes les plus simples sont aussi des systèmes physiques. C'est pourquoi il est important de distinguer les signaux d'entrée, faciles à représenter symboliquement, et les signaux de sortie, souvent dégradés, qu'il est nécessaire de remettre en forme, le cas échéant. Des solutions simples existent pour illustrer les fonctions séquentielles.

42. Il faut garder à l'esprit qu'on distingue, dans certains domaines, plusieurs modes de transport : conduction, convection, diffusion... Connaître a priori l'ordre de grandeur de quelques coefficients de diffusion est indispensable. Les dispositifs dédiés permettant d'étudier l'effet Hall sur des échantillons sélectionnés semblent poser, malgré leur simplicité, de gros problèmes d'utilisation.

47. Le phénomène de résonance apparaît dans des domaines très divers de la physique. L'étude du circuit RLC série ne devrait pas occuper plus du tiers du montage. Les phénomènes paramétriques, l'impact des non-linéarités peuvent compléter efficacement une présentation, mais les aborder requiert une réelle maîtrise préalable des expériences envisagées.

LEÇONS DE PHYSIQUE 2001

1. Conservation en mécanique du point et du solide de la quantité de mouvement, du moment cinétique et de l'énergie. Exemples et applications. (MP, PC ou 1^{er} CU)
2. Contact entre deux solides. Frottement de glissement. Exemples. (PC ou 1^{er} CU)
3. Caractère non galiléen du référentiel terrestre. Conséquences. (PCSI ou 1^{er} CU)
4. Mouvement d'un solide autour d'un axe fixe. Equilibrage statique et dynamique. Exemples. (1^{er} CU)
5. Approximation gyroscopique. Effets dans les domaines macroscopique et microscopique. (1^{er} CU)
6. Utilisation des lois de conservation dans le problème à deux corps. Applications. (MPSI, PCSI ou 1^{er} CU)
7. Principes de la cinématique relativiste. Durée propre. Longueur propre. (1^{er} CU)
8. Collisions en relativité restreinte : application à l'étude des noyaux et des particules élémentaires. (1^{er} CU)
9. Mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique indépendant du temps. Applications. (1^{er} CU)
10. Description cinématique d'un fluide en mouvement. Exemples. (PC)
11. Modèle de l'écoulement parfait d'un fluide ; validité. Equation d'Euler. Théorèmes de Bernoulli. Applications. (PC)
12. Notion de viscosité d'un fluide. Ecoulements visqueux, nombre de Reynolds. Exemples simples. (PC)
13. Equations de bilan en mécanique des fluides : exemples et applications (PC ou 1^{er}CU)
14. Modèle du gaz parfait. Interprétations cinétiques de la pression et de la température. Limitations du modèle. (MPSI, PCSI)
15. Premier principe de la thermodynamique : énergie interne. Conséquences. (MPSI, PCSI)
16. Facteur de Boltzmann. Applications. (1^{er} CU)
17. Exemples de phénomènes irréversibles : bilans d'entropie. (MP ou 1^{er} CU)
18. Notion d'état microscopique. Interprétation statistique de l'entropie. Exemples. (1^{er} CU)
19. Application des deux premiers principes de la thermodynamique au fonctionnement des machines thermiques. (MPSI, PCSI ou 1^{er} CU)
20. Evolution et condition d'équilibre des systèmes thermodynamiques : potentiels thermodynamiques. (PC)
21. Etude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases. Exemples. (PC ou 1^{er} CU)
22. Rayonnement d'équilibre thermique. Corps noir. Applications (la démonstration de la loi de Planck est exclue). (MP ou 1^{er} CU)
23. Etude d'un phénomène de transport : conduction thermique ou diffusion de particules, au choix. Applications. (1^{er} CU)
24. Mécanismes de la conduction électrique. Loi d'Ohm. Effet Hall. Applications. (PCSI ou 1^{er} CU)
25. Exemples de couplage électromécanique : haut-parleur électrodynamique, moteurs... Bilans énergétiques. (PC, PSI ou 1^{er} CU)
26. Utilisation des propriétés de symétrie dans l'étude des champs électromagnétiques. Exemples. (1^{er} CU)
27. Dipôles magnétiques. Aspects macroscopique et microscopique. (1^{er} CU)
28. Induction électromagnétique. Applications (on pourra se limiter au cas d'un circuit mobile soumis à un champ magnétique statique \mathbf{B} et au cas d'un circuit fixe dans un champ \mathbf{B} non permanent). (PC ou 1^{er} CU)
29. Système de deux circuits filiformes dans l'approximation des régimes quasi-permanents : inductance mutuelle, inductance propre. Aspects énergétiques. (PC ou 1^{er} CU)
30. Energie du champ électromagnétique : vecteur de Poynting ; densité d'énergie électromagnétique (les milieux diélectriques et magnétiques sont exclus de l'étude). (PC ou 1^{er} CU)
31. Propriétés et applications du rayonnement dipolaire électrique. (MP, PC)

32. Exemples simples de phénomènes de propagation unidimensionnels. Ondes progressives, ondes stationnaires. Aspects énergétiques. (1^{er} CU)
33. Chaîne linéaire infinie d'oscillateurs harmoniques. Modes propres. Approximation des milieux continus. (PC ou 1^{er} CU)
34. Ondes sonores dans les fluides. Approximation acoustique. Aspect énergétique. (PC ou 1^{er} CU)
35. Etats de polarisation des ondes électromagnétiques planes monochromatiques se propageant dans le vide. Mise en évidence. (PC)
36. Propagation dans un milieu dispersif : vitesse de phase, vitesse de groupe : paquets d'ondes planes et évolution. Exemples. (PC ou 1^{er} CU)
37. Notions sur les processus microscopiques de polarisation des milieux diélectriques en régime statique. (1^{er} CU)
38. Etude macroscopique de la polarisation du champ électrique \mathbf{E} et du vecteur \mathbf{D} dans les milieux diélectriques. (1^{er} CU)
39. Réflexion et réfraction d'une onde électromagnétique monochromatique plane à la surface de séparation entre deux milieux diélectriques linéaires homogènes isotropes. (1^{er} CU)
40. Dispersion et absorption d'une onde électromagnétique plane dans un milieu diélectrique. Modélisation microscopique. (PC)
41. Effet de peau. Réflexion des ondes électromagnétiques planes à la surface d'un milieu conducteur. (MP ou 1^{er} CU)
42. Paramagnétisme. Approche du ferromagnétisme dans l'approximation du champ moyen. Température critique. (PC ou 1^{er} CU)
43. Propriétés macroscopiques des corps ferromagnétiques : applications aux circuits magnétiques. (PC)
44. Notion de rayon lumineux. Principe de Fermat. Conséquences. (1^{er} CU)
45. Miroir plan. Miroirs sphériques. Applications. (1^{er} CU)
46. Application des lois de l'optique à l'étude d'un instrument d'optique au choix (lunette astronomique, télescope, appareil photographique, microscope...). (1^{er} CU)
47. Obtention d'interférences à deux ondes en optique. Notion de cohérence. (PC ou 1^{er} CU)
48. Interféromètres à division d'amplitude. Applications. (1^{er} CU)
49. Diffraction de Fraunhofer. Applications. (1^{er} CU)
50. Réseaux plans en optique. (1^{er} CU)
51. Phénomènes de résonance dans les systèmes linéaires. Exemples. (1^{er} CU)
52. Systèmes bouclés. Transmittance. Stabilité. Application aux asservissements. (PSI ou 1^{er} CU)
53. Traitement d'un signal électrique : filtrage linéaire. Exemples et applications. (PSI ou 1^{er} CU)
54. Comportement dynamique des systèmes couplés : oscillateurs à deux degrés de liberté en mécanique classique, systèmes à deux niveaux d'énergie en physique quantique. Analogie et différences. (1^{er} CU)
55. Exemples d'effets de non linéarité sur le comportement d'un oscillateur. (MPSI ou 1^{er} CU)
56. Le photon. Energie et quantité de mouvement. (1^{er} CU)
57. Dualité onde-corpuscule : Relation de Louis de Broglie ; inégalités d'Heisenberg. Applications. (1^{er} CU)
58. Quantification de l'énergie des atomes. (1^{er} CU)
59. Cohésion de la molécule et des solides : aspects énergétiques. (PC ou 1^{er} CU)
60. Puits de potentiel : exemples et applications en physique quantique. (1^{er} CU)
61. Effet tunnel. Applications. (1^{er} CU)
62. Absorption, émission spontanée ou induite du rayonnement : coefficients d'Einstein. Applications. (1^{er} CU)

LECONS DE CHIMIE 2001

1- Approche expérimentale et définition de l'élément chimique sur l'exemple du cuivre. Equation –bilan d'une réaction chimique
(2^{nde} générale et technologique)

2- Classification périodique des éléments. Illustration des analogies et des différences de propriétés dans une colonne du tableau périodique.
(2^{nde} générale et technologique)

3- Quantité de matière et réaction chimique: approche théorique et illustrations expérimentales
(2^{nde} générale et technologique)

4- Etude des propriétés physico-chimiques du dihydrogène. Applications industrielles.
(2^{nde} GT; option techniques des sciences physiques)

5- Etude des propriétés physico-chimiques du dioxygène. Applications industrielles.
(2^{nde} GT; option techniques des sciences physiques)

6- Etude des propriétés physico-chimiques du fer. Applications industrielles.
(2^{nde} GT; option techniques des sciences physiques)

7- Couple oxydant-réducteur : classification qualitative puis quantitative des couples métal-cation correspondant.
(1^{ere} scientifique)

8- Action des solutions acides sur les métaux ; place du couple H^+_{aq}/H_2 dans la classification des couples rédox; définition du potentiel standard.
(1^{ere} scientifique)

9- Généralisation du concept d'oxydo-réduction aux réactions par voie sèche : nombre d'oxydation d'un élément; utilisations.
(1^{ere} scientifique)

10- Principe de fonctionnement des piles et accumulateurs usuels.
(1^{ere} scientifique)

11- Exemples d'électrolyses en solution aqueuse ; applications industrielles.
(1^{ere} scientifique)

12- Notion de chaleur de réaction : illustration expérimentale ; énergie de liaison ; applications.
(1^{ere} scientifique)

13- Dissolution dans l'eau de composés ioniques.
(1^{ere} scientifique)

14- Dissolution dans l'eau de composés moléculaires.
(1^{ere} scientifique)

15- Les oxydes d'azote: formation ; aspects industriels; problèmes liés à la pollution.
(1^{ere} scientifique)

16- Les oxydes de soufre : formation : aspects industriels; problèmes liés à la pollution.
(1^{ere} scientifique)

17- Oxydation des composés organiques comportant une fonction oxygénée.
(1^{ere} scientifique)

18- Réactions radicalaires : exemples de réactions en chaîne.
(1^{ere} scientifique [options])

19- Colorants : extractions, synthèses, utilisations.
(1^{ere} scientifique [options])

20- Dosages d'oxydo-réduction par iodométrie: principe et applications.
(1^{ere} scientifique [options])

21- Dosages par précipitation : principe et applications.
(1^{ere} scientifique [options])

22- Principe de la spectrophotométrie UV-visible : application aux dosages.
(1^{ere} scientifique [options])

23- Ions complexes : obtention. structure. propriétés. Applications.
(1^{ere} scientifique [options])

24- Dosages complexométriques : principe et applications.
(1^{ere} scientifique [options])

25- Etude de l'eau de Javel ; obtention; propriétés; dosage.
(Terminale sciences médico-sociales)

26- Etude de l'eau oxygénée ; obtention; propriétés; dosage.
(Terminale sciences médico-sociales)

- 27- Les acides α -aminés. Synthèse peptidique.
(Terminale sciences médico-sociales)
- 28- Acido-basicité de Brønsted : rôle du solvant; classification des couples acide-base en solution aqueuse.
(Terminale scientifique)
- 29- Action d'une base forte sur les monoacides en solution aqueuse. Applications.
(Terminale scientifique)
- 30- Action d'un acide fort sur les monobases faibles en solution aqueuse. Applications.
(Terminale scientifique)
- 31- L'effet tampon : mise en évidence, applications.
(Terminale scientifique)
- 32- Choix d'un indicateur coloré pour un dosage acide-base (on ne se limitera pas aux monoacides et aux monobases).
(Terminale scientifique -[spécialité])
- 33- Etude d'une cinétique de réaction (catalyse exclue).
(Terminale scientifique)
- 34- Catalyse et catalyseurs : applications industrielles.
(Terminale scientifique)
- 35- Stéréochimie et réactivité: conformation et configuration.
(Terminale scientifique)
- 36- Anhydrides d'acide et chlorures d'acyle en synthèse organique.
(Terminale scientifique)
- 37- Estérification, hydrolyse et saponification des esters.
(Terminale scientifique)
- 38- Saponification des esters. Les savons : mode d'action et préparation à partir des triglycérides.
(Terminale scientifique)
- 39- L'aspirine : synthèse : dosage : formulations.
(Terminale scientifique)
- 40- Les acides dans les boissons : aspects qualitatifs et quantitatifs. (On ne se limitera pas aux monoacides).
(Terminale scientifique- [spécialité])
- 41- Les oses: propriétés physico - chimiques et dosage.
(Terminale scientifique - [spécialité])
- 42- Arômes et conservateurs : synthèse, extraction, dosage.
(Terminale scientifique -[spécialité])
- 43- Structure électronique des molécules; illustrations des relations structure-propriétés.
(MPSI-PTSI)
- 44- Principe et illustration des dosages redox par potentiométrie.
(MPSI-PTSI)
- 45- Matériaux organiques thermoplastiques : illustrations expérimentales (relations structure - propriétés macroscopiques exclues).
(PSI)
- 46- Lecture et utilisation des diagrammes d'Ellingham; applications à la pyrométallurgie.
(MP-PSI-PT)
- 47- Utilisation des diagrammes potentiel-pH : application à l'hydrométallurgie.
(MP-PSI-PT)
- 48- Corrosion humide du fer. Protection du fer par le zinc.
(PSI)

MONTAGES 2001

- 1- Illustration de quelques lois de la dynamique newtonienne.
- 2- Tension superficielle : mise en évidence, mesures.
- 3- Dynamique des fluides.
- 4- Thermométrie : capteurs, points fixes, étalonnages, mesures.
- 5- Transitions de phase.
- 6- Ondes acoustiques sonores et ultrasonores.
- 7- Formation des images par les instruments d'optique: champs, aberrations et résolution spatiale.
- 8- Cohérence spatiale et temporelle des ondes lumineuses. Longueurs de corrélation.
- 9- Diffraction des ondes lumineuses.
- 10- Spectrométrie optique: résolution.
- 11- Interférences lumineuses.
- 12- Biréfringence naturelle et biréfringence induite. Applications.
- 13- Production et analyse d'une lumière polarisée.
- 14- Polarisation rotatoire.
- 15- Emission et absorption dans le domaine optique (visible, IR, UV; l'étude des sources est incluse, celle des photorécepteurs exclue).
- 16- Quelques propriétés et applications des lasers.
- 17- Photorécepteurs. Caractéristiques métrologiques (sensibilité spectrale, linéarité, résolution...). Applications.
- 18- Mesure des capacités électriques; propriétés des diélectriques.
- 19- Caractérisation des milieux magnétiques. Applications du ferromagnétisme.
- 20- Production et mesure de champs magnétiques de divers ordres de grandeur.
- 21- Auto-induction : tension, énergie. Caractérisations et mesures. Applications.
- 22- Conversion de puissance alternatif-continu et continu-alternatif.
- 23- Conversion de puissance électromécanique.
- 24- Etude et applications des transducteurs électromécaniques.
- 25- Caractérisation et mesure des tensions et des courants: on s'intéressera à une large étendue d'amplitudes et de fréquences.
- 26- Etude et utilisation des capteurs.
- 27- Principe et mise en oeuvre des multimètres. On n'omettra pas d'illustrer le principe d'un voltmètre numérique.
- 28- Instrumentation numérique.
- 29- Matériaux semi-conducteurs.
- 30- Exemples de modèles représentant un composant électronique ou un système électrique. Détermination des paramètres physiques. Utilisation.
- 31- Amplificateur opérationnel : caractérisations: applications à la réalisation de fonctions électroniques.
- 32- Filtres en régime harmonique et en régime transitoire. Applications.
- 33- Amplification en électronique : préamplification (amplification de tension) et amplification de sortie (étage de puissance et adaptation).
- 34- Télécommunication : mise en forme, transport et détection de l'information.
- 35- Optoélectronique.

- 36- Propagation libre et propagation guidée.
- 37- Oscillateurs quasisinusoidaux et oscillateurs de relaxation.
- 38- Propriétés et applications des circuits logiques; fonctions combinatoires et fonctions séquentielles.
- 39- Mesure des fréquences temporelles (le domaine de l'optique est exclu). On n'omettra pas d'illustrer le principe d'un fréquencemètre numérique.
- 40- Acquisition, analyse et traitement de signaux.
- 41- Asservissement d'une grandeur physique : stabilité, réponse, sensibilité.
- 42- Phénomènes de transport (transferts thermiques, transports de matière, de charge...)
- 43- Exemples de phénomènes non linéaires. Applications.
- 44- Mesure des longueurs d'onde.
- 45- Interférences dans différents domaines de la physique.
- 46- Ondes stationnaires.
- 47- Résonance.
- 48- Couplage des oscillateurs.
- 49- Impédances dans les différents domaines de la physique.
- 50- Mesure de constantes physiques fondamentales ; matérialisation des unités.

INFORMATIONS PRATIQUES

Une brochure destinée **aux concours de recrutements des personnels enseignants** est éditée chaque année par le ministère de l'Éducation nationale.

Elle est disponible début septembre :

dans les rectorats d'académie ;

dans les instituts universitaires de formation des maîtres (IUFM) ;

dans les services communs d'information et d'orientation des universités (SCUIO) ;

à la direction des personnels enseignants :

32-34, rue de Châteaudun - 75436 Paris CEDEX 09.

Cette brochure succincte rappelle les conditions requises pour vous inscrire au concours et donne des conseils pratiques :

- Où et comment vous inscrire ?
- Comment se préparer au concours ?
- Que se passe-t-il après la réussite aux épreuves ?
- La carrière, les rémunérations...

POUR EN SAVOIR PLUS

Vous pouvez consulter le Système d'information et d'aide aux concours SIAC sur Internet.

<http://www.education.gouv.fr/siac>

SIAC est un site dédié aux concours de recrutement des personnels enseignants, d'éducation et d'orientation (second degré) et de professeurs des écoles (premier degré).

Il regroupe les informations utiles pour répondre à vos questions :

- Les textes officiels publiés au BO (programmes annuels, notes de service...) ;
- Les postes offerts dès leur publication au journal officiel ;
- Des informations pratiques relatives à certains concours ;
- Un guide qui présente le déroulement des concours, les conditions d'inscription, les statistiques de la session précédente, la nature des épreuves, les nouveautés réglementaires
- Où vous préparer aux concours ?
- Comment vous procurez les rapports de jury ?
- Comment obtenir les photocopies de vos copies ?
- En cas de réussite au concours comment serez-vous affecté en qualité de stagiaire ;
- Un vagemestre pour répondre à vos questions.

SIAC vous permet également, pendant la période d'ouverture des serveurs, de procéder à votre inscription au concours de votre choix.